LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

DÉDUCTION DE LA THÉORIE QUANTIQUE A PARTIR DE PRINCIPES NON-QUANTIQUES

Par ALFRED LANDÉ,
Professeur de Physique, Ohio State University, Columbus, Ohio.

Sommaire. — Le formalisme des matrices ou de la superposition des ψ est équivalent à la métrique générale des probabilités de transition réelles. Cette métrique peut être développée comme une conséquence du principe thermodynamique de la continuité de l'entropie. Les règles quantiques de Planck, de Broglie, Schrödinger et Born sont des conséquences du formalisme général des ψ appliqué aux quantités q et p dont la conjugaison est définie par la propriété d'avoir une densité constante de probabilité dans l'espace qp. On obtient ainsi une déduction systématique de la théorie quantique à partir de principes non quantiques et, en particulier, une explication de la vieille énigme que constituait la correspondance périodique existant entre énergie et temps ou entre moment et position.

Le présent article fait suite à une publication antérieure [1] dont l'objet était de déduire les concepts et les règles de la théorie quantique à partir de principes fondamentaux d'un caractère général et non-quantique. Le premier de ces principes est celui de la *continuité thermodynamique* qui implique l'existence de cas intermédiaires entre l'entropie nulle correspondant à la diffusion de deux gaz *égaux* (ou identiques) et l'entropie finie, $2\,R \log 2$ par molécule-gramme, correspondant à la diffusion de deux gaz *inégaux* (ou différents). Pour éviter le paradoxe de Gibbs de la thermodynamique statistique classique, c'est-à-dire la brusque variation d'entropie de zéro à $2\,R \log 2$ apparaissant lorsque deux gaz égaux deviennent, si peu que ce soit, différents, il faut admettre que les particules d'un gaz et les systèmes mécaniques en général peuvent se trouver dans divers états A, B, etc... de telle sorte que deux états puissent avoir un degré fractionnaire d'égalité mutuelle, intermédiaire entre l'égalité et l'inégalité totales. A chacun de ces états correspond une valeur intermédiaire de l'entropie de diffusion. Les conséquences de ce postulat thermodynamique fondamental ont été développées dans le précédent article. Nous récapitulerons brièvement dans le paragraphe 1 les résultats obtenus qui constituent la structure de probabilités servant de base à la théorie quantique. Les paragraphes 2 et 3 renferment des développements nouveaux.

(1) A. LANDÉ, Le Principe de Continuité et la Théorie des Quanta, *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, p. 353. Se référer également à « Foundations of Quantum Theory, a Study in Continuity and Symmetry », Yale University Press, 1955.

1. La métrique des probabilités de transition.

Tous les états d'un système mécanique peuvent être répartis en *séries* [2] *orthogonales d'états* : la série A_1, A_2, ..., la série B_1, B_2, ... les séries C, D, etc.... Deux états appartenant à la même série, par exemple les états A_k et $A_{k'}$, sont orthogonaux, c'est-à-dire séparables et mutuellement exclusifs. Leur degré d'égalité est zéro :

$$q(A_k, A_{k'}) = \delta_{kk'}. \quad (1)$$

Deux états appartenant à des séries différentes ont un degré d'égalité fractionnaire :

$$0 \leqslant q(A_k, B_j) < 1. \quad (2)$$

q doit être interprété comme étant la probabilité pour le système se trouvant dans un état A_k de sauter à l'état B_j lorsque le choix lui est offert de passer ou de ne pas passer à travers un « filtre B_j » (filtre laissant passer le système lorsqu'il se trouve dans l'état B_j).

La somme des probabilités de transition est égale à l'*unité* :

$$\sum_j q(A_k, B_j) = 1. \quad (3)$$

(2) « Série » est employé ici dans le sens général de système ou d'ensemble (« set » dans le texte anglais).

Pour des raisons de nature thermodynamique, il y a *symétrie* :

$$q(A_k, B_j) = q(B_j, A_k) \tag{4}$$

aussi bien que *multiplicité commune M*, soit finie, soit infinie, pour toutes les séries orthogonales, de telle sorte que la matrice des probabilités de transition entre deux séries orthogonales quelconques d'états A et B :

$$\left\{ \begin{matrix} q(A_1, B_1) \; q(A_1, B_2) \; \ldots \; q(A_1, B_M) \\ q(A_2, B_1) \; q(A_2, B_2) \; \ldots \; q(A_2, B_M) \\ \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \end{matrix} \right\} = \{ q(A, B) \} \tag{5}$$

est une matrice *carrée.* L'équation (3) montre que la somme des éléments d'une ligne quelconque est égale à l'unité ; compte tenu de l'équation (4) il en est de même pour les colonnes. On peut appeler *métrique des probabilités* le schéma constitué par les quantités métriques q (= probabilités de transition) reliant des séries orthogonales d'entités (= états) et satisfaisant aux conditions énoncées ci-dessus. Dans le précédent article, cette métrique a été déduite du *principe de continuité thermodynamique.*

2. **Amplitudes de probabilité et superposition.** — L'introduction, en 1926, des amplitudes de probabilité ψ a été considérée à juste titre comme un grand succès de la physique théorique. Néanmoins, on peut dire aujourd'hui que, contrairement à l'opinion courante, les lois exprimant, dans le formalisme des ψ, la multiplication des matrices ou la superposition (voir ci-dessous) ne nous introduisent pas dans un monde nouveau complexe et imaginaire au delà du monde réel des faits observés. Ces lois sont, en réalité, implicitement contenues dans la métrique de probabilités du paragraphe 1 et équivalentes à cette métrique sans qu'il soit nécessaire d'ajouter aucune information nouvelle de caractère mathématique ou physique. Ceci apparaîtra clairement dans l'analogie géométrique développée ci-dessous.

A des points A, B, C... dans un espace à n dimensions, on peut associer des distances q_{AB}, q_{AC}, q_{BC}, etc... qui satisfont à la condition triangulaire :

$$|q_{AB} - q_{BC}| < q_{AC} < q_{AB} + q_{BC} \tag{6}$$

et aux conditions d'identité et de symétrie :

$$q_{AA} = 0 \quad \text{et} \quad q_{AB} = q_{BA}. \tag{6'}$$

Il existe entre les distances q une corrélation plutôt lâche, définie par l'inégalité (6) qui admet une infinité de valeurs possibles pour q_{AC} lorsque q_{AB} et q_{BC} sont données. Cette multivalence peut être réduite par des restrictions imposées à la distribution des points. Si les points sont tous sur une même droite, $q_{AC} = |q_{AB} \pm q_{BC}|$ est *bivalent*, puisque le point C peut se trouver d'un côté de B ou de l'autre. Si les points sont tous sur la circonférence d'un cercle, q_{AC} est encore bivalent. S'ils sont dans un plan ou dans l'espace, $q_{AC} = (q_{AB}^2 + q_{BC}^2 - 2q_{AB}\, q_{BC} \cos\beta)^{1/2}$ est *multivalent* à cause de l'angle arbitraire β. Cependant, avec ou sans ces restrictions, les relations générales (6) et (6') sont toujours valables.

Il est possible, d'une façon élégante, de remplacer les inégalités (6) entre les quantités définies q par une égalité entre des quantités indéfinies : associons à chaque longueur q_{AB} une quantité $\psi_{AB} = -\psi_{BA}$ de grandeur $|\psi| = q$, appelée *vecteur* et *ajustons* les directions de ces vecteurs de telle sorte qu'ils satisfassent au théorème d'addition :

$$\psi_{AC} = \psi_{AB} + \psi_{BC}. \tag{7}$$

Cette relation vectorielle est générale et reproductible, c'est-à-dire valable pour trois points quelconques. Mais elle ne contient aucune information métrique nouvelle qui ne soit déjà contenue dans la relation (6) De fait, la géométrie s'est très bien portée pendant 4 000 ans sans vecteurs et ceux-ci n'ont apporté aucune révélation fondamentale. Les relations (6) et (7) sont *équivalentes*, mais il est toujours plus agréable d'avoir à faire à une équation qu'à une inéquation. Si donc l'on trouve que le théorème d'addition des vecteurs est toujours valable, que le triangle soit petit ou grand, régulier ou irrégulier, *on ne doit, en aucune façon, considérer ce résultat comme une révélation géométrique nouvelle et encore moins comme une découverte physique concernant les instruments de mesure.* Il est toujours possible d'*ajuster* les directions des vecteurs ψ de module q de telle sorte que les équations (7) soient valables lorsque les quantités q satisfont à l'inégalité (6).

Dans le cas particulier où tous les points sont *dans un plan*, on peut représenter les vecteurs de ce plan par un symbole complexe :

$\psi = |\psi|\, e^{i\varphi}$, ce qui ne signifie évidemment pas que les vecteurs deviennent plus « complexes » au sens habituel de ce mot. Il n'est *pas* possible d'utiliser la même notation lorsque les points sont distribués dans l'espace. D'autre part, si les points sont tous sur une même droite, les vecteurs peuvent seulement avoir des directions opposées et les ψ complexes deviennent *réels* : $\psi = \pm q$.

Revenons maintenant aux probabilités de transition. Nous sommes ici en présence d'une relation lâche entre trois matrices $\{q_{AB}\}$, $\{q_{AC}\}$ et $\{q_{BC}\}$. Bien que les relations (1) à (4) ne soient pas suffisantes pour déterminer une matrice en fonction des deux autres, elles expriment les restrictions auxquelles cette troisième matrice est soumise lorsque les deux autres sont données, exactement comme la relation (6) exprime les restrictions auxquelles la longueur q_{AC} est soumise lorsque les longueurs q_{AB} et q_{BC} sont données.

Par analogie avec le cas géométrique, on peut remplacer ces restrictions, portant sur les matrices q définies, par des *équations* reliant des quantités indéfinies et cela de la manière suivante : associons à chaque quantité $q(A_k, B_j)$ un vecteur $\psi(A_k, B_j)$ et une autre vecteur $\psi(B_j, A_k)$ possédant tous deux le même module $\sqrt{q}$ mais dont les directions, soit φ et $-\varphi$ respectivement, sont variables, tous les vecteurs ψ se trouvant cependant dans un plan donné.

Ajustons maintenant les directions des vecteurs dans le plan de telle sorte qu'ils satisfassent au *théorème de multiplication suivant* :

$$\{\psi_{AC}\} = \{\psi_{AB}\} \times \{\psi_{BC}\} \tag{8}$$

multiplication de deux matrices, pouvant s'écrire plus explicitement :

$$\psi(A_k, C_m) = \sum_j \psi(A_k, B_j) . \psi(B_j, C_m). \tag{8'}$$

Le produit de deux vecteurs ψ_1 et ψ_2 est défini comme un vecteur ψ, dans le plan donné, ayant pour module $|\psi| = |\psi_1| . |\psi_2|$ et pour direction $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$. Le théorème de multiplication est général et reproductible ; il s'applique aux vecteurs reliant trois séries quelconques d'états orthogonaux pourvu que les q satisfassent aux conditions (1) à (4). Puisque ces vecteurs sont tous dans un même plan, on peut les représenter par le symbole complexe $\psi = \sqrt{q}\, e^{i\varphi}$, cette notation, répétons-le, n'augmentant en rien la « complexité » des vecteurs.

Il va de soi que les relations métriques entre des séries orthogonales d'entités (= états) sont décrites par des « transformations orthogonales ». C'est exactement ce que font les équations (8), (8'): la loi de multiplication pour les ψ n'est pas autre chose que la formule d'une transformation orthogonale. Elle n'introduit, dans la métrique des probabilités de transition q, aucune information qui ne soit déjà contenue dans les conditions (1) à (4). Les directions des différents vecteurs ψ sont toujours *ajustables* de façon à ce qu'ils satisfassent au théorème de multiplication (8) ou à la *règle de superposition* (8') pour les amplitudes de probabilité. Il ne faut pas, par conséquent, considérer l'introduction de ψ « complexes » et les relations (8), (8') existant entre eux comme une nouvelle découverte mathématique et encore moins comme la révélation physique d'un monde caché et complexe qui gouvernerait les phénomènes du monde réel. Des spéculations de cette nature n'ont pas plus de fondement que l'idée suivant laquelle la géométrie des distances réelles entre les points situés *dans un même plan* serait régie par une super-géométrie des quantités complexes $\psi = \sqrt{q}\, e^{i\varphi}$, qui, pour quelque raison ésotérique, satisferaient au théorème d'addition (7). Le formalisme des ψ présente le caractère d'une vérité mathématique inébranlable : « équations (1) à (4), donc équations (8), (8') ». Que des séries orthogonales d'entités soient liées entre elles par une transformation orthogonale est un fait mathématique qui ne dépend d'aucune confirmation empirique ; c'est une question de définition, d'ajustement de la direction variable des ψ et cet ajustement est toujours possible, de façon à satisfaire aux conditions (1) à (4) relatives aux q.

Par analogie avec les relations métriques bivalentes existant entre des points situés sur une même droite, la théorie des probabilités de transition serait considérablement simplifiée si les vecteurs amplitude de probabilité avaient seulement deux directions possibles (opposées) avec un ψ *réel* et égal à $\pm\sqrt{q}$. Malheureusement, pour une raison qui apparaîtra dans le prochain paragraphe consacré à la dynamique, il est nécessaire d'admettre que les ψ sont des vecteurs de direction variable dans un *plan*. On peut cependant s'estimer heureux que les vecteurs ψ décrivant la transformation orthogonale entre les états soient dans un même plan, ce qui permet d'utiliser la notation complexe, particulièrement commode. L'analogie géométrique de l'espace de Hilbert, souvent utilisée en physique théorique, n'a rien de commun avec l'analogie géométrique utilisée dans le présent article.

3. **Déduction des règles de quantification.** — La mécanique classique doit être abandonnée puisqu'elle est en conflit avec les faits fondamentaux de la thermodynamique ; en particulier, elle conduit au paradoxe de l'équipartition pour l'énergie thermique et au paradoxe de Gibbs pour l'entropie de diffusion. Cependant la mécanique classique n'est pas tout à fait fausse ; le déterminisme strict des équations du mouvement doit être remplacé par des *lois statistiques* qui, d'une certaine manière, *correspondent* aux lois classiques. Dans ces circonstances, il est très plausible que le seul résultat fondamental capable de survivre à l'abrogation des équations déterministes du mouvement soit la proposition suivante de la *mécanique statistique* : la probabilité pour qu'un système mécanique se trouve dans un domaine donné de l'espace de phase (espace qp) est proportionnelle au *volume* de ce domaine ; c'est-à-dire, il y a une *densité constante de probabilité dans l'espace de phase.*

Comment, maintenant, définir la conjugaison des observables q et p ? La définition classique de deux variables conjuguées, en vertu de laquelle elles doivent satisfaire aux équations du mouvement d'Hamilton est dénuée de sens puisque de telles équations n'existent plus. Dans la théorie quantique on a souvent défini des grandeurs conjuguées comme des quantités satisfaisant à la règle des

opérateurs de Schrödinger ou à la règle de commutation de Born ou encore comme des quantités possédant une fonction amplitude de probabilité :

$$\psi(q, p) = C \exp(2 i \pi qp/h). \qquad (9)$$

Cependant, ces trois définitions équivalentes de la conjugaison supposent que la théorie quantique ait été admise au préalable. Notre intention est de *déduire* la fonction périodique (9), équivalente aux prescriptions quantiques de Schrödinger et de Born, à partir de faits ou d'axiomes fondamentaux qui ne contiennent en eux-mêmes aucune trace de périodicité quantique. Nous allons voir que la métrique générale des probabilités, c'est-à-dire le théorème de multiplication des ψ, lorsqu'elle est appliquée à des q et des p conjugués, dont la conjugaison est définie au moyen de la densité de probabilité constante dans l'espace qp, implique la périodicité quantique (9) comme une conséquence mathématique et *explique* par conséquent la vieille « énigme » quantique $E = h\nu$ et $p = h/\lambda$. La démonstration est la suivante :

Appliquons la règle générale de superposition (8') à des états de moment et de position :

$$\psi(p_k, p_{k'}) = \sum_j \psi(p_k, q_j) \psi(q_j, p_{k'}). \qquad (10)$$

Le premier membre est égal à $\delta_{kk'}$ conformément à (1) ; il ne dépend que de la *différence* $p_k - p_{k'}$. Dans les produits figurant au deuxième membre, p_k et $p_{k'}$ se trouvent dans deux facteurs différents. Le second facteur est le complexe conjugué (notation : $*$) de $\psi(p_{k'}, q_j)$. Le produit $\psi(p_k, q_j)\, \psi^*(p_{k'}, q_j)$ dépendra de la différence $p_k - p_{k'}$ si et seulement si la fonction $\psi(p, q)$ est une fonction exponentielle complexe avec p dans l'exposant, de telle manière que p_k soit multiplié par i dans le premier facteur et $p_{k'}$ par $-i$ dans le second facteur ; c'est-à-dire que $\psi(p, q)$ doit nécessairement être de la forme :

$$\psi(p, q) = C \exp(\ldots ip \ldots).$$

Des considérations similaires après échange des lettres p et q conduisent à la conclusion que $\psi(p, q)$ doit nécessairement être aussi de la forme :

$$\psi(p, q) = C \exp(\ldots iq \ldots).$$

De plus, la densité de probabilité constante dans l'espace qp nous permet de remplacer, dans le deuxième membre de l'équation (10), la sommation sur les positions q_j par une intégration sur dq. Cette équation devient alors :

$$\delta_{kk'} = \int \psi(p_k, q)\, \psi^*(p_{k'}, q) \mathrm{d}q. \qquad (11)$$

Il y a maintenant deux possibilités : *ou bien* $\psi(p, q)$ contient ip et iq séparément

$$\psi(p, q) = C \exp(i\alpha p + i\beta q)$$

ou bien p et q se trouvent dans un même facteur

$$\psi(p, q) = C \exp(i\gamma pq) \qquad (12)$$

En substituant ces deux expressions possibles dans l'équation (11), on trouve :

ou

$$\delta_{kk'} = C \exp[i\alpha(p_k - p_{k'})]. \int \mathrm{d}q$$

ou

$$\delta_{kk'} = C \int \exp[i\gamma(p_k - p_{k'}) q] \mathrm{d}q.$$

La première solution comporte une contradiction ; elle est à rejeter. La seconde, au contraire, donne bien *zéro* pour $p_k \neq p_{k'}$ et l'*unité* pour $p_k = p_{k'}$ à condition que la constante C soit convenablement normalisée. Seule cette seconde solution est valable. Nous arrivons donc au résultat suivant : la règle de superposition des ψ, appliquée aux observables q et p dont la *conjugaison* a été définie au moyen de la densité constante de probabilité dans l'espace de phase, conduit par nécessité mathématique à la fonction (12). Quand on remplace la constante γ par le symbole maintenant familier : $\frac{2\pi}{h}$, cette fonction (12) est identique à la fonction d'onde de Schrödinger. Nous avons, par conséquent, *expliqué* la fonction d'onde périodique $\psi(p, q)$ avec la longueur d'onde $\lambda = h/p$, ainsi que les prescriptions quantiques correspondantes de Schrödinger et de Born, au lieu de les introduire comme des hypothèses *commodes*. Par ailleurs, l'équation (9) nous oblige à prendre des ψ *complexes*, c'est-à-dire des vecteurs dans un *plan*. Nous avons vu dans le paragraphe II que la règle de superposition des ψ n'est pas une hypothèse *commode* et nouvelle mais une forme équivalente ou une *conséquence* de la métrique générale des probabilités de transition entre des états répartis en séries d'états mutuellement orthogonaux (c'est-à-dire totalement inégaux ou séparables ou mutuellement exclusifs). Or la métrique des probabilités de transition est une *conséquence* du principe de continuité de l'entropie. Ce principe fondamental de la thermodynamique, associé à la re-définition de la conjugaison énoncée ci-dessus, est suffisant pour une déduction systématique de la théorie quantique.

Je suis très obligé à M. Gilbert Amat pour avoir aimablement traduit le manuscrit anglais.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1955.

VARIATION DE L'ÉNERGIE D'ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DU Ni ET DES ALLIAGES Ni-Cu, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Par Mizuho SATO et Yosiaki TINO,
Scientific Research Institute, Tokyo.

Sommaire. — On fait une théorie de la variation de l'énergie d'anisotropie magnétique du Ni et des alliages Ni-Cu en fonction de la température, à partir d'une considération élémentaire sur les interactions magnétiques entre atomes d'un réseau cristallin. On montre que la constante d'anisotropie peut s'exprimer par une fonction exponentielle du carré de la température absolue, rendant complètement compte de la formule empirique bien connue proposée par Brükhatov et Kirensky dans leur étude expérimentale aux basses températures.

On sait que l'énergie d'anisotropie est une grandeur importante qui agit fortement sur les propriétés d'un corps magnétique, mais son origine, particulièrement en ce qui concerne sa variation avec la température, n'a pas, jusqu'ici, été expliquée d'une manière satisfaisante. Ce travail a pour but d'établir une relation entre l'énergie d'anisotropie et la température en tenant compte des résultats expérimentaux connus. On a seulement envisagé ici les cas du Ni et des alliages Ni-Cu.

L'énergie d'anisotropie E_k d'un cristal magnétique s'exprime habituellement à toute température par la formule

$$E_k = E_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \ldots,$$

où E_0 représente l'énergie libre au zéro absolu et $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$ les cosinus directeurs du vecteur aimantation par rapport aux axes cristallographiques ; K_1, K_2, ... sont les constantes d'anisotropie. Pour le Ni et les alliages Ni-Cu, on peut se borner aux constantes K_1 et K_2. Toutefois, d'après les travaux de Honda, Masumoto et Shirakawa [1], la variation thermique de K_2 aux basses températures est très faible en comparaison de celle de K_1, de sorte qu'il est légitime de considérer essentiellement cette dernière en négligeant la variation de K_2. La constante K_1 du Ni est négative, mais dans la suite, on ne considérera que sa valeur absolue.

On sait que le Ni possède un réseau cubique à faces centrées formé d'atomes $(3d)^9$ et $(3d)^{10}$ entourés d'électrons libres répartis avec une symétrie sphérique. L'expérience montre que le moment à saturation des alliages Ni-Cu varie linéairement avec la concentration de Cu [2]. Ceci permet donc de supposer que ces alliages contiennent des atomes $(3d)^9$ et $(3d)^{10}$ en nombres correspondant à leur concentration en Cu.

Considérons d'abord un atome d^9 quelconque de Ni ou d'un alliage Ni-Cu. Il est naturel de supposer que pour cet atome les interactions magnétiques mutuelles les plus importantes s'effectuent avec les plus proches voisins. Il est cependant évident que pour différentes concentrations de Cu, chacun de ces voisins n'est pas un atome d^9. Dans certains cas la plus grande partie de ces atomes sont des

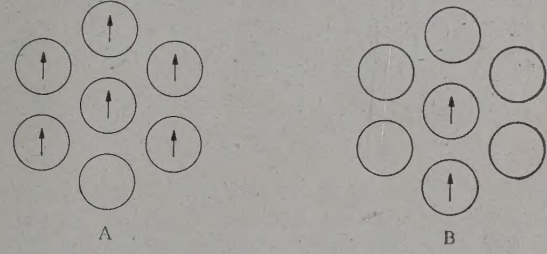


Fig. 1.

centres d^9 (*fig.* 1A), le reste étant constitué d'atomes d^{10} (*fig.* 1B, cas inverse). Dans le premier cas la force de la liaison entre spins est telle que le spin a tendance à conserver une direction fixe, alors que dans le second cas, la liaison étant faible, la direction du spin ne peut être maintenue fixe. Lorsque la liaison est forte, il est clair que le travail extérieur nécessaire pour faire tourner la direction du spin doit être important. La quantité d'énergie requise est d'autant plus élevée que la liaison est plus forte.

Si l'on admet que le rapport du nombre d'atomes d^9 au nombre d^{10} dans un alliage est déterminé par la concentration et que de plus ces atomes sont en ré-arrangement constant aux nœuds du réseau, il est légitime de supposer qu'un état défini tel ceux des figures 1*a* ou *b* est possible, si un groupe de N atomes comprend un atome quelconque et ses N—1 plus proches voisins. Par exemple dans le cas du Ni on suppose les atomes d^9 et d^{10} dans le rapport 6 à 4 [3], ce qui implique que le nombre moyen d'électrons participant au ferromagnétisme est de 0,6 par atome. Soient respectivement N et Z les nombres d'atomes et d'électrons participant au ferromagnétisme, on

peut en déduire le nombre total N_1 de paires d'électrons voisins dans le groupe composé de $N = 26$ atomes. On trouve :

$$N_1 = \frac{1}{2} NZ(NZ - 1) = 113,88$$

nombre qui peut être pris comme mesure de la liaison de spin ; plus il est élevé, plus la liaison sera forte. De sorte qu'on peut supposer que le degré de stabilité de la direction du spin ou la difficulté pour l'écarter de sa direction, peut être représenté par ce nombre. Cette hypothèse est aisément vérifiable : on peut, en posant N_1 proportionnel à l'énergie d'anisotropie d'alliages Ni-Cu dont les rapports d^9 à d^{10} sont connus, calculer K_1 et comparer avec l'expérience. Le tableau suivant contient les résultats du calcul.

Cu (%)	$d^9 : d^{10}$	N_1	$_1.10^{-3}$ (erg/cm³)
0	6 : 4	113,88	750
10	5 : 5	78,00	514
20	4 : 6	48,88	322
30	3 : 7	26,52	175
40	2 : 8	10,92	72
50	1 : 9	2,08	14
60	0 : 10	0	0

La valeur numérique

$$K_{10} = 750.10^3 \text{ erg/cm}^3$$

portée en tête de la 4ᵉ colonne représente la valeur observée de la constante d'anisotropie du Ni, tandis que les autres sont les valeurs calculées à partir de K_{10}. Ces données sont portées en fonction

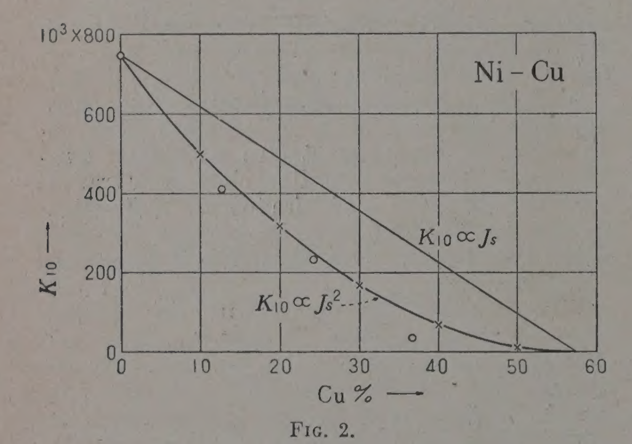


Fig. 2.

de la concentration (*fig.* 2, signes ×) ; sur la même figure (signes o) on a porté les valeurs observées bien connues [4], montrant que K_{10} est proportionnel à J_S^2, J_S représentant l'aimantation à saturation. La droite tracée sur la même figure correspond à une variation linéaire de K_{10} en fonction de J_S. Comme le montre la figure, les signes × sont en bon accord avec les valeurs observées o, justifiant ainsi l'hypothèse faite ci-dessus.

Nous pouvons maintenant considérer la rotation d'un spin. Soit un spin ayant une direction quelconque dans l'espace, par exemple OP, sur la

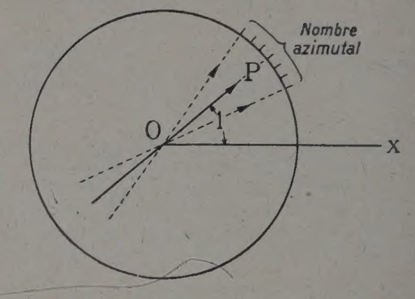


Fig. 3.

figure 3. Naturellement son azimut peut prendre une valeur quelconque. Nous prendrons un des azimuts égal à l'unité, comme indiqué sur la figure où Ox est la direction parallèle à l'axe des x du système de coordonnées. Cette figure montre que le spin peut changer de direction en oscillant autour de O. Ainsi la direction du spin, autrement dit son azimut, peut être caractérisée par les différentes valeurs correspondant aux angles de rotation. La rotation du spin étant plus facile aux températures élevées, la valeur de l'azimut définissant la direction du spin croît avec la température. Pour caractériser la facilité de rotation du spin, nous prendrons cette valeur (de l'azimut) que nous désignerons dans la suite par « nombre azimutal » et nous prendrons pour nombre azimutal unité la valeur correspondant au zéro absolu. Lorsque le

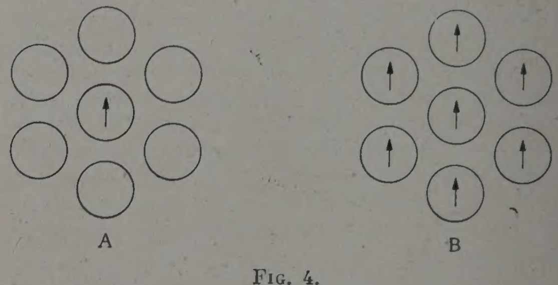


Fig. 4.

spin est entouré d'atomes d^{10} (*fig.* 4 A) l'action magnétique des plus proches voisins sur l'atome central est très faible. Le spin de ce dernier peut prendre alors n'importe quelle direction, d'où un nombre azimutal très élevé, même à basse température. Par contre, lorsque l'atome central est entouré d'atomes d^9 (*fig.* 4 B) tous les spins se composent en un spin unique et par suite il se forme un domaine qui tend à s'orienter dans une certaine direction. Ceci signifie que la rotation du

spin est difficile aussi longtemps que le travail extérieur est faible.

Le travail extérieur est fourni généralement soit par application d'un champ magnétique extérieur, soit en élevant la température. De sorte que, si l'on maintient constant le champ extérieur, la facilité de rotation du spin est essentiellement déterminée par la température absolue. Le nombre azimutal est naturellement plus petit aux basses températures. Pour une même température ce nombre est considérablement plus petit dans le cas de la figure 4 *a* que dans le cas de la figure 4 *b*.

Ce que nous venons de dire concerne uniquement les cas où les atomes périphériques sont tous du type d^9 ou d^{10}. Lorsque interviennent à la fois des atomes d^9 et d^{10} on peut supposer que pour chaque concentration la valeur du nombre azimutal est inversement proportionnelle à la force de la liaison de spin correspondant à cette concentration. Le nombre azimutal pris dans ce sens est déterminé par le groupe d'atomes voisins et l'alliage aura de la sorte un nombre azimutal moyen correspondant à sa concentration. Les directions de facile rotation des spins dans chaque groupe peuvent différer les unes des autres, mais la résultante des spins de tous les groupes doit avoir une direction définie. On peut donc supposer que le groupe composé de N atomes voisins au sens ci-dessus correspond à une molécule et qu'un réseau cristallin est construit avec de telles molécules.

Soient N_0 le nombre total d'atomes, le nombre de nos molécules est alors N_0/N. Appelant W_m le nombre azimutal du spin, nous exprimons l'entropie magnétique sous la forme :

$$S_m = k \log (W_m)^{N_0/N}, \tag{1}$$

k étant la constante de Boltzmann. Cette entropie peut encore s'exprimer en termes de chaleur spécifique magnétique, soit :

$$S_m = \int_0^T C_m \, \mathrm{d}T / T, \tag{2}$$

T représentant la température absolue. D'après le théorème de Nernst, on doit avoir $S_m = 0$ pour $T = 0$.

Le nombre azimutal du spin pour les liaisons très fortes étant petit, on peut supposer la force de la liaison inversement proportionnelle au nombre azimutal. L'énergie d'anisotropie au zéro absolu peut être déterminée par la force de liaison du spin et ainsi la constante d'anisotropie à une température quelconque est généralement proportionnelle à la force de liaison à cette même température ou inversement proportionnelle au nombre azimutal correspondant, d'où :

$$K_1 = b / W_m, \tag{3}$$

b étant une constante de proportionnalité.

D'après une théorie simple [5] on peut exprimer approximativement la capacité calorifique d'un ferromagnétique dans l'état $j = 1/2$, sous la forme :

$$C_m = \frac{3}{2} RZ (T/\theta)^2 \tag{4}$$

pour un atome-gramme. R est la constante des gaz parfaits, θ la température de Curie, Z le nombre d'électrons participant au ferromagnétisme et correspondant au nombre de magnétons de Bohr par atome. Cette formule est particulièrement valable pour T/θ compris entre $1/5$ et $1/2$.

Substituant (4) dans (2) on a :

$$S_m = \frac{3}{2} \frac{RZ}{\theta^2} \int_0^T T \, \mathrm{d}T = \frac{3}{4} RZ (T/\theta)^2. \tag{5}$$

D'autre part (1) et (3) donnent :

$$S_m = k \frac{N_0}{N} \log W_m = k \frac{N_0}{N} \log b / K_1 = k \frac{N_0}{N} (\log b - \log K_1). \tag{6}$$

Égalant (5) et (6) on peut exprimer la constante d'anisotropie sous la forme :

$$\log K_1 = -\frac{3}{4} \frac{RZ}{k(N_0/N)} (T/\theta)^2 + \log b.$$

Nous rappelant que $R = kN_0$, N_0 étant le nombre d'Avogadro, et posant :

$$\frac{3NZ}{4\,\theta^2} = a, \quad b = K_{10},$$

nous pouvons écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\log K_1 = -aT^2 + \log K_{10}$$

ou bien

$$K_1 = K_{10} \, \mathrm{e}^{-aT^2}, \tag{7}$$

qui coïncide formellement avec la formule empirique donnée par Brükhatov et Kirensky [6]. Afin de se rendre compte si cette formule coïncide réellement ou non avec la leur, il faut examiner les valeurs de a dans (7). Dans le tableau ci-dessous on donne les valeurs de a calculées avec $N = 26$, pour des alliages Ni-Cu.

Cu (%)	Z	θ	$a_{\text{calc.}} \cdot 10^5$	$a_{\text{obs.}} \cdot 10^5$
0	0,6	630	2,93	2,99
13	0,47	500	3,51	3,44
24	0,36	380	4,87	4,48
37	0,23	230	8,58	9,26

Comme le montre ce tableau, les valeurs calculées sont en très bon accord avec celles observées pour différentes concentrations de Cu. Ceci signifie que (7) ne coïncide pas seulement formellement mais réellement avec la formule de Brükhatov et Kirensky, et que par conséquent leur formule empirique peut être déduite théoriquement de la considération élémentaire mentionnée ci-dessus.

En résumé : Pour le Ni et les alliages Ni-Cu les réseaux comprennent les deux sortes d'atomes d^9 et d^{10} dans un rapport déterminé par la concentration en Cu. Les interactions magnétiques entre ces atomes dépendent de la distribution des spins ; plus la liaison de spin est forte, plus le nombre azimutal est petit. Ainsi, l'énergie d'anisotropie magnétique peut être regardée comme une grandeur inversement proportionnelle au nombre azimutal. Avec l'hypothèse qu'un groupe de plus proches voisins peut être traité comme une molécule possédant un spin défini, on peut déduire de la théorie moléculaire de la chaleur la formule empirique proposée par Brükhatov et Kirensky. Ceci montre donc que malgré son aspect élémentaire, la considération ci-dessus permet d'atteindre le but proposé.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Honda (K.), Masumoto (H.), Shirakawa (Y.), *Sc. Rep.*, Tohoku Imp. Univ., 1935, **24**, 391.
[2] Bozorth (R. M.), *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Company, New-York, 1953, p. 309.
[3] Slater (J. C.), *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill Book Company, New-York. Première édition, 1951, p. 426.
[4] Bozorth (R. M.), *Ferromagnetism*, loc. cit., p. 573.
[5] Bozorth (R. M.), *Ferromagnetism*, loc. cit., p. 734.
[6] Bozorth (R. M.), *Ferromagnetism*, loc. cit., p. 569.

REVUE DES LIVRES

Blanc-Lapierre (A), et Fortet (R.), **Théorie des fonctions aléatoires.** 1 vol., 17 × 25 cm, 694 pages. *Masson et Cie*, Paris, 1953, 6 000 F.

L'ouvrage de MM. A. Blanc-Lapierre et R. Fortet est un large exposé de la théorie des fonctions aléatoires à l'usage des lecteurs intéressés par les applications, et particulièrement des Physiciens ; il est le premier de ce genre, à notre connaissance, car les rares ouvrages consacrés à cette question se restreignent à une catégorie particulière de fonctions aléatoires et sont plus orientés vers les mathématiques pures que vers les applications. Il est maintenant bien connu que la théorie des fonctions aléatoires peut intervenir avec succès dans maints chapitres de la physique et cela va d'ailleurs résulter avec évidence de l'analyse du contenu de l'ouvrage. Celui-ci commence par une « introduction physique à l'étude des fonctions aléatoires » où, en se référant à des exemples empruntés à la physique et à la technique moderne : déplacement du pôle, limitation de portée d'un radar par le bruit de fond, bruits dans les circuits électriques, etc., les Auteurs s'efforcent de faire comprendre d'avance au lecteur la signification concrète et les possibilités d'application des notions qui serait définies et étudiées par la suite.

Pour éviter, autant que possible, au lecteur l'obligation de se reporter à d'autres ouvrages, les chapitres II et XV rappellent sommairement les éléments du Calcul des Probabilités et de quelques théories mathématiques peu classiques et cependant nécessaires à la théorie des fonctions aléatoires. (Théorie des ensembles, de la mesure et de l'intégration ; notions générales sur les espaces : espaces métriques, groupes, espaces de Banach, espaces euclidiens.)

Le terme de fonction aléatoire est pris dans un sens très large mais l'exposé, naturellement, concerne surtout les processus stochastiques c'est-à-dire le cas où la variable est le temps, comme cela a lieu chaque fois qu'il s'agit de décrire l'évolution d'un système physique quelconque. Les définitions et les propriétés générales font l'objet du chapitre III et de la section A du chapitre IV. En dehors de ces généralités, l'ouvrage comporte quatre parties :

1) Les fonctions à accroissements aléatoires indépendants, en particulier : processus du mouvement brownien ; processus de Poisson et fonctions aléatoires dérivées des processus de Poisson dont le rôle s'avère si fondamental dans les problèmes de téléphonie automatique, d'émission de particules, de bruit de fond (chapitres IV et V).

2) Les processus de Markoff (chapitres VI et VII), c'est-à-dire les processus où l'évolution ne dépend pas du passé mais seulement de l'état présent. Les diverses sortes de processus de Markoff peuvent être englobées dans la théorie unique des semi-groupes, mais cette théorie très abstraite et peu connue convenait mal aux utilisateurs, aussi les Auteurs ont-ils préféré traiter successivement, et par des méthodes élémentaires, les divers cas possibles en allant du plus simple au plus compliqué. Des problèmes annexes comme celui des chaînes infinies (qui ont trouvé une application dans les machines à calculer électroniques), celui des probabilités d'absorption (maintenant fondamentales dans la théorie des jeux et la recherche opérationnelle), celui des fonctionnelles additives (intervenant dans beaucoup d'applications : cas non linéaires) sont exposés à titre d'exemples pour un type particulier seulement de processus de Markoff.

3) Les fonctions aléatoires du second ordre, en particulier leur analyse harmonique et leurs propriétés spectrales. Dans toute cette partie le langage de la physique est fréquemment employé et des possibilités d'interprétation physique sont constamment mises en évidence. Les fonctions aléatoires laplaciennes, accompagnées d'une application développée à la polarisation de la lumière, font l'objet d'un chapitre spécial (chapitre XII).

4) Deux chapitres consacrés entièrement à des applications : chapitre XIII, le bruit de fond et les télécommunications ; chapitre XIV la théorie statistique de la turbulence (ce chapitre est dû à M. Kampé de Feriet).

Une liste des symboles, un Index et une large bibliographie facilitent l'usage du livre.

L'ouvrage donne bien l'essentiel de ce qui était son sujet ; évidemment il n'aurait pu être plus complet et faire, par exemple, une place aux processus en cascade qu'en atteignant des dimensions excessives. Par l'introduction physique et par les multiples applications qui sont traitées dans les chapitres XIII et XIV ou qui, tout le long du texte, servent de référence et d'illustration, les auteurs intéresseront les Physiciens ; comme ils se le proposaient, ils n'ont pas hésité à supprimer ou à résumer les démonstrations lorsqu'elles semblaient n'avoir qu'un intérêt mathématique, mais, jugeant avec raison que l'imprécision est source d'erreur, ils ont refusé de sacrifier la rigueur dans les concepts comme dans les définitions et dans les énoncés de théorèmes, c'est pourquoi figurent, par exemple au chapitre III, quelques paragraphes dont l'intérêt est, à première vue, plus théorique que pratique ; mais ces paragraphes, marqués d'un astérisque, peuvent être sautés par le lecteur physicien. Notons que ce souci de rigueur et l'ampleur de cet exposé sur un sujet rarement et seulement partiellement traité dans d'autres ouvrages, rendra ce livre très utile même au mathématicien pur.

E. Mourier.

CONTRIBUTION, PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE, A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'ÉMÉTIQUE ORDINAIRE, AINSI QUE DE QUELQUES DÉRIVÉS ANTIMONIO- ET BISMUTHOTARTRIQUES.

Par MAURICE GIRARD et JEAN LECOMTE,
Faculté de Pharmacie et Faculté des Sciences (Laboratoire de Recherches Physiques), Paris.

Sommaire. — L'acide tartrique présente, d'une part, les caractéristiques normales d'un diacide classique en fournissant des sels acides et des sels neutres et, d'autre part, la propriété de fixer certains oxydes métalliques grâce à l'intervention simultanée des fonctions acide et alcool. Certains de ces composés se comportent comme de véritables complexes, et, parmi eux, le plus connu est l'*émétique ordinaire*, ou antimoniotartrate de potassium. Bien que découvert en 1631 par Adrien de Mynsicht, sa constitution n'est pas encore certaine. Dans ce qui suit, nous n'avons pas la prétention de résoudre ce problème d'une façon définitive. Par contre, nous nous proposons de montrer que l'analyse des spectres d'absorption infrarouges permet de rejeter certaines formules données pour l'émétique et d'établir une classification entre ces complexes.

1. **Technique expérimentale.** — Sauf dans les cas où le contraire se trouve spécifié, nous avons opéré sur des couches minces (sèches ou mouillées avec un produit convenable) de substances pulvérulentes.

Nous avons enregistré les spectres de la totalité des corps sur deux spectrographes Perkin-Elmer 12 C (simple faisceau, double passage) et 21 (double faisceau, double passage), munis d'un prisme en chlorure de sodium, et une bonne partie des spectres des produits sur un autre Perkin-Elmer 12 C, portant un prisme de fluorure de lithium.

Les préparations des substances ont été décrites dans la thèse de l'un de nous, où sont aussi données d'autres mesures physico-chimiques.

MÉTHODE DE COMPARAISON DES SPECTRES INFRAROUGES. — Lorsqu'il s'agit de molécules aussi compliquées que celles avec lesquelles nous avons affaire dans ce travail, tout calcul mathématique des vibrations reste impossible. D'autre part, l'étude de cristaux orientés, qui pourrait renseigner sur la localisation des liaisons, aurait demandé la préparation d'un grand nombre de lamelles, impossible à réaliser pratiquement. On sait aussi que la taille de lamelles orientées, assez minces pour donner de bons résultats, pose souvent des problèmes insolubles.

Malgré ses défauts et ses insuffisances, la seule méthode qui offre des possibilités immédiates concerne la comparaison des spectres entre eux. Dans beaucoup d'autres cas, elle a déjà donné d'excellents résultats, à condition de bien choisir, d'abord les substances à comparer entre elles et ensuite à s'attacher plus spécialement à certaines zones spectrales.

Pour le premier point, *nous avons pris comme termes de comparaison les spectres infrarouges des tartrates métalliques, qui ne représentent certainement pas des complexes mais des sels : nous les juxtaposons avec les spectres infrarouges des dérivés de l'antimoine et du bismuth.*

Dans cette comparaison, il semble commode de diviser en trois parties la région 6-16 μ : I de 650 à 1 000 cm^{-1}, II de 1 000 à 1 200 cm^{-1} et III de 1 200 à 1 700 cm^{-1}. La première comprendra, en gros, les vibrations de déformation planes du carboxyle ionisé, des vibrations de la chaîne carbonée et éventuellement des vibrations gauches C—H. La deuxième région correspondra plus spécialement à des vibrations entre les atomes de la chaîne carbonée et les groupements OH pris comme des masses uniques (ou les atomes d'oxygène restant après le départ de molécules d'eau). Dans la troisième, on trouvera des vibrations planes de déformation des groupements OH, les vibrations de valence du groupement carboxyle ionisé (et aussi, peut-être, des vibrations de déformations planes OH).

En particulier, la présence ou l'absence de bande dans la région de 1 700 cm^{-1} donnera immédiatement le diagnostic de l'existence ou de la non existence d'un groupement carboxyle COOH *ou d'un groupement carbonyle* C = O.

En outre, *les variations en positions, ou la disparition de bandes que l'on peut attribuer vraisemblablement à des groupements carboxyles ionisés fournissent des indications sur les modifications des liaisons auxquels sont soumis ces groupements carboxyles ionisés.*

Nous commencerons par des comparaisons de dérivés hydratés avec les mêmes substances plus ou moins déshydratées. Les comparaisons se font alors dans toute la zone 6-16 μ et vers 3 μ (région des bandes de l'eau).

2. **Étude de la déshydratation des substances.** — Elle fournit des renseignements importants sur la manière dont l'eau de trouve liée aux diverses substances et, de là, sur leur structure même.

L'un de nous a indiqué depuis longtemps en collaboration avec Cl. Duval, que les spectres infrarouges, entre 7 et 15 μ, permettaient de classer immédiatement l'eau contenue dans les substances en deux catégories, lorsque l'on passe du produit hydraté au produit anhydre :

— Dans la première, on observe peu de modifications, excepté dans les régions qui correspondent aux bandes d'absorption propres de l'eau : elles disparaissent évidemment dans la déshydratation. Nous rappelons que les positions des bandes de l'eau permettent de déterminer leur degré de liaison : plus il est élevé, et plus les nombres d'ondes des maxima sont bas. Avec une structure zéolitique, où l'eau peut s'éliminer sans perturber le réseau cristallin, on trouve, pour les maxima d'absorption de l'eau, des positions qui se rapprochent de celles de l'eau à l'état de vapeur.

— Dans la deuxième, le spectre d'absorption de la substance se modifie non seulement dans la région des bandes de l'eau, mais encore, d'une manière plus ou moins complète, dans toute son étendue.

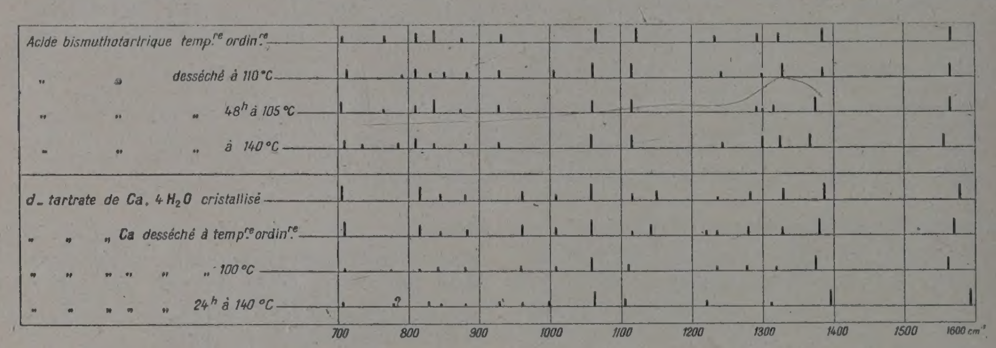


Fig. 1. — Positions et intensités des bandes d'absorption.

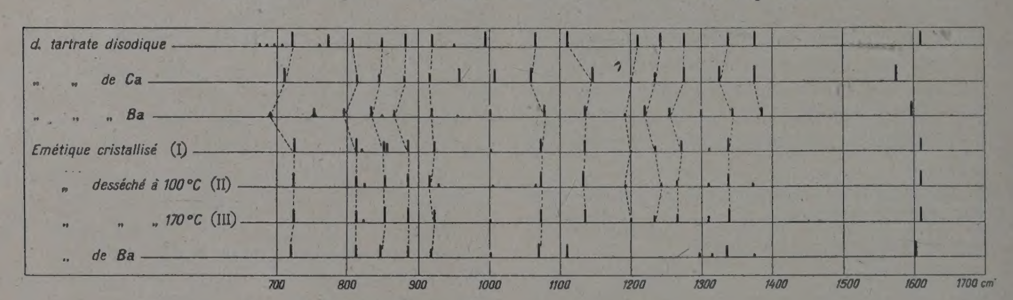


Fig. 2. — Positions et intensités des bandes d'absorption.

Un excellent exemple du premier cas est fourni par le *tartrate de calcium droit à 4 molécules d'eau.* Au fur et à mesure de la dessiccation, l'ensemble du spectre, entre 6 et 16 μ, conserve la même allure avec de légers déplacements de certaines bandes (*fig.* 1). On notera seulement une diminution progressive dans l'intensité de deux bandes d'absorption vers 1 150 et 1 280 cm^{-1}, de sorte que, lorsque l'on étudie des couches d'épaisseur comparable, celles-ci semblent presque disparaître avec le produit séché pendant 24 heures à l'étuve, à 140 °C. Nous écrirons la formule de manière à faire apparaître séparément les 4 molécules d'eau :

$$(OOC — CHOH — CHOH — COO)^2\ Ca,\ 4\ H^2O\ (^1).$$

(1) Ces résultats sont en accord avec ceux d'un travail antérieur de l'un de nous en collaboration avec Mlle T. Pobeguin (*Bull. Soc. française Minéralogie*, janvier-mars 1949, conclusions p. 239-240), bien qu'ils aient été obtenus avec une dispersion faible :

« Au cours de déshydratations et de rehydratations, à partir de 4 H_2O, spectres infrarouges et diagrammes de rayons X des produits dérivant l'un de l'autre deviennent, pour une même teneur en eau, très semblables, sinon identiques malgré un aspect différent, dû à une texture différente ; il s'agit du même corps le motif cristallin à l'échelle atomique, restant le même. Les spectres infrarouges indiquent qu'il doit cependant y avoir des variations dans les liaisons de l'eau avec les atomes du tartrate d'une série à l'autre et, pour chaque série, au cours des pertes ou reprises d'eau, en particulier au niveau d'un corps trihydraté.

» L'eau de cristallisation, pour des quantités inférieures à 4 H_2O, se présente sous forme zéolitique, c'est-à-dire qu'elle imprègne en quelque sorte le motif cristallin, départ et rentrée d'eau se faisant sans que soient altérés les rapports des atomes du tartrate les uns avec les autres. Avec la perte d'eau on observe une diminution nette de la cristallinité : la modification est réversible. »

Des conclusions analogues résultent de la comparaison des spectres de l'*acide bismuthotartrique.* Comme pour le tartrate de calcium, le passage prolongé dans une étuve à 100 °C, 105 °C ou même 140 °C n'apporte pas de modification notable au spectre : nous en concluons que l'eau éliminée dans ces conditions n'appartient pas constitutionnellement au complexe (*fig.* 1).

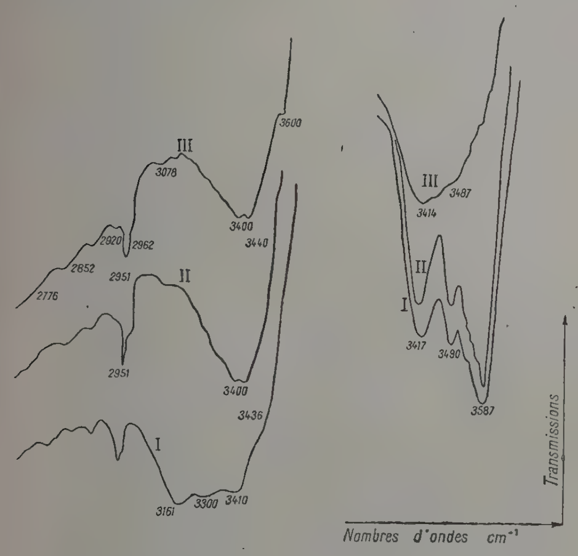


Fig. 3. — Transmissions de l'émétique et du tartrate acide de Na.

Il est très important de noter, qu'entre 6 et 16 μ, l'on n'observe aucun changement appréciable dans les spectres de l'*émétique cristallisé* (I), de l'*émétique chauffé à* 100 °C (II) (perte d'une demi-molécule d'eau) et de l'*émétique chauffé à* 170 °C (III) (perte d'une molécule d'eau supplémentaire). La conclusion est la même que précédemment, à savoir que *l'eau éliminée ne fait pas partie intégrante du complexe*, sans quoi, on devait observer une modification substantielle du spectre dans l'une ou l'autre de ses parties (*fig.* 2).

La figure 3 représente l'absorption des produits I, II, III. Dans les deux premiers cas, on observe trois bandes bien marquées à 3 417 F, 3 490 F et 3 587 F cm^{-1}, avec un petit crochet entre les deux dernières. Pour le troisième produit, l'allure de la courbe s'est entièrement modifiée et il subsiste seulement une bande large vers 3 417 cm^{-1}, beaucoup moins forte que les précédentes. Les trois bandes indiquées (avec le petit crochet) représentent de l'eau de cristallisation (I et II) et la bande large (III), de l'eau d'hygroscopicité, reprise par l'émétique entre le moment où la substance a été retirée de l'étuve, et celui où la cuve d'absorption a été confectionnée. Les phénomène est d'ailleurs réversible, l'émétique chauffé à 170 °C, puis abandonné pendant quelques temps, reproduit exactement le spectre du produit cristallisé primitif.

Nous devons donc écrire la formule de l'*émétique ordinaire cristallisé* : $C_4H_2O_6SbK$, 3/2 H_2O, pour bien mettre en évidence l'eau en dehors du complexe. Surtout après les recherches cryoscopiques de l'un de nous, l'existence de la demi-molécule d'eau ne saurait faire de doute (la cryoscopie montre qu'il n'y a pas lieu de doubler la formule pour faire apparaître un nombre entier de molécules d'eau). Le fait qu'on observe, dans la région indiquée, non pas deux maxima distincts attribuables à l'eau mais certainement trois (et peut-être quatre maxima) serait en faveur de l'existence de deux variétés d'eau de cristallisation. L'émétique pourrait ainsi comporter trois demi-molécules d'eau de cristallisation. Le fait que les bandes observées ne sont pas très distantes de celles de l'eau liquide (3 445 et 3 500 cm^{-1} environ) indique un état de liaison voisin de celui de l'eau liquide.

Donnons maintenant un exemple dans lequel le départ de l'eau se traduit par une modification profonde du spectre. Si nous comparons (*fig.* 4) les spectres du *tartrate acide de sodium à une molécule d'eau* desséché à 100 °C ou anhydre, on observe des modifications profondes dans le spectre, principalement dans l'apparition d'une bande vers 676 cm^{-1} (sel desséché à 100 °C) et 702 cm^{-1} (sel anhydre) — elle est complètement absente pour le

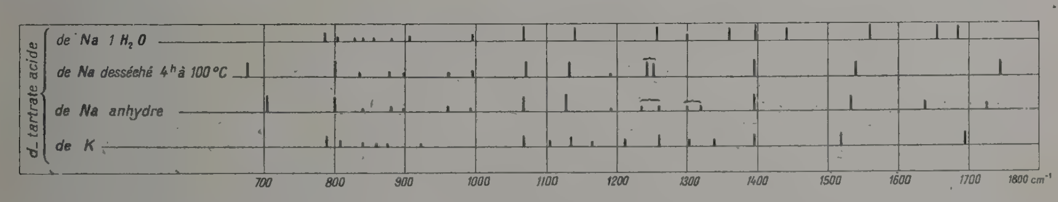


Fig. 4. — Positions et intensités des bandes d'absorption de tartrates acides.

Dans tous ces cas, il est facile de contrôler, par l'examen de l'absorption dans la région de 3 000-3 600 cm^{-1}, qui comprend, on le sait, les vibrations fondamentales de valence de la molécule d'eau liquide, qu'il y a eu effectivement départ d'eau.

sel hydraté — et dans le déplacement de la région caractéristique du groupement carboxyle de 1 726-1 745 cm^{-1} (sel anhydre ou séché) vers 1 670 cm^{-1} (sel à une molécule d'eau), comme si la molécule d'eau s'était fixée sur le groupement carbo-

xyle. La formule du tartrate acide de sodium devra comprendre la molécule d'eau (OOC — CHOH — CHOH — COOH, H_2O)Na. La figure 3 montre l'évolution de l'absorption dans la région des bandes de l'eau : pour le produit anhydre n'apparaît que l'eau d'hygroscopicité, reprise par la substance au sortir du dessiccateur (deux bandes à 3 400 et 3 440 cm^{-1}). Ces maxima deviennent plus profonds avec une dessiccation moins poussée. Tandis que s'il s'agit de l'hydrate à une molécule d'eau, on trouve trois bandes bien marquées à 3 161, 3 300 et 3 410 cm^{-1}, dont la première indique que l'eau est fortement *liée* à la substance.

3. **Structure des complexes antimoniotartrique.** — Émétique. — 1° *Le spectre infra-rouge en poudre de l'émétique cristallisé sous forme de poudre, de l'émétique chauffé à* 100 °C *et l'émétique chauffé à* 170 °C (c'est-à-dire, comme nous l'avons indiqué, après perte d'une demi-molécule

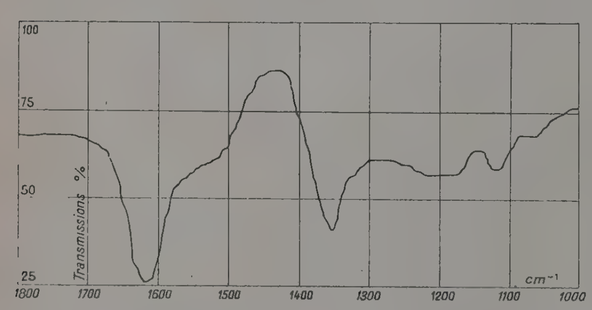


Fig. 5. — Transmission d'une solution d'émétique dans D_2O (sous 0,05 cm).

d'eau), suivie de celle d'une nouvelle molécule d'eau), *ne présente dans aucun cas, une bande d'absorption vers* 1 700 cm^{-1}*; l'émétique ne contient donc pas de groupement carboxyle* COOH, *ni de groupement carbonyle*, ce qui permet d'éliminer certaines structures comme celles de Conduché, Reihlen et Hezel, Mann etc... (*fig.* 2).

2° L'émétique possède au moins un et probablement deux groupements carboxyles ionisés, qui se mettent surtout en évidence dans la région III.

3° Le spectre de l'émétique est relativement voisin des spectres des tartrates métalliques dans les régions I et II (à part une suite faible qui manque vers 950 cm^{-1}), mais une forte bande des sels métalliques. vers 1 375-1 385 cm^{-1} ne se retrouve pas dans le spectre de l'émétique : nous en concluons que vraisemblablement l'un des groupements carboxyles ionisés ne possède pas la même structure que dans les sels métalliques (*fig.* 2).

L'un des groupements carboxyles se trouverait relié au potassium comme dans un sel ordinaire et l'autre groupement carboxyle échangerait des valences avec l'atome d'antimoine, en outre relié aux restes des fonctions alcooliques. L'émétique, qui a perdu 3/2 molécules d'eau, s'écrirait ainsi :

```
   ┌O                    O┐
   │  \\                //│
 ┌ │   C — CH — CH — C    │K        (a)
 │ │  //    |    |    \\  │
 │ └O       O    O       O┘
 │           \  /
 └────────────Sb
```

L'émétique de baryum donne lieu aux mêmes remarques et sa formule se déduit de la précédente en remplaçant K par $Ba_{1/2}$.

D'après ce que nous avons dit plus haut sur les états d'hydratation de l'émétique, il semble impossible qu'une molécule d'eau puisse donner une acidité à ce composé, tout en modifiant aussi peu son absorption infrarouge : en solution aqueuse l'émétique n'est pas un acide au sens propre du mot. Complexe imparfait, il possède seulement un pH de formation, donc de stabilité, dans la zone acide.

Les déterminations des spectres infrarouges ayant été faites à l'état de poudre, on pourrait objecter que la mise de l'émétique en solution aqueuse viendrait modifier les conclusions précédentes. Suivant une technique bien connue, nous avons enregistré, sur un spectrographe à double faisceau, le spectre d'une solution d'émétique rendue anhydre dans l'eau lourde, en équilibrant le faisceau de comparaison avec une cuve d'eau lourde d'épaisseur bien choisie. Si nous avons constaté des déplacements mesurables de certains maxima d'absorption, l'ensemble du spectre reste le même, et, en particulier, il manque toujours la bande vers 1 700 cm^{-1}, qui indiquerait la présence de la liaison carbonyle C = O.

« Anhydride » tartroantimonieux et dérivés (*fig.* 6). — La dénomination d'« anhydride tartroantimonieux » proposée par J. Bougault pour le composé $C_4H_3O_6Sb$ peut prêter à confusion. Il s'agit bien d'un acide. Nous avons conservé l'appellation d'« anhydride », en la mettant entre guillemets, pour que l'on puisse identifier dans la littérature le composé que nous avons étudié, alors que l'on devrait dire *acide tartroantimonieux*.

Chimiquement l'« anhydride tartroantimonieux » se comporte incontestablement, en solution diluée, comme un acide et donne des sels cristallisés, dont le représentant essentiel est l'émétique ordinaire.

Spectrographiquement, on n'observe pas dans son spectre les bandes citées dans la littérature comme caractéristiques de la fonction anhydride vers 1 750 et 1 800 cm^{-1}. Nous avions cru, primitivement, qu'il existait, en effet, une absorption vers 1 690 et 1 756 cm^{-1} pouvant reproduire avec des déplacements notables les bandes précédentes. Malgré toutes les précautions prises, il s'agissait vraisemblablement d'une très légère hydrolyse du composé ayant pu libérer un peu d'acide tartrique,

au cours de purifications par l'acétone. Dans le produit parfaitement pur, on n'observe aucune absorption dans la zone 1 650-1 800 cm^{-1}.

L'absence de bande dans cette région prouve que nous n'avons pas affaire à une fonction acide libre (pas de groupement COOH). Nous rappelons, à cette occasion, que l'un de nous avait été conduit à admettre que des amino-acides, vers 1 700 cm^{-1}, qui ne présentaient pas, dans les spectres infrarouges à l'état de poudre, de bande correspondant au groupement acide, possédaient ce dernier sous la forme préconisée par Hantsch $\left[C \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right] H$ c'est-à-dire que ces amino-acides, à l'état de poudre, représentaient, en réalité, des sels d'hydrogénium. Des études d'autres auteurs, par effet Raman, ont montré que, suivant le pH de la solution de l'amino-acide, la bande caractéristique du goupement carboxyle disparaissait ou apparaissait. Il est possible qu'il s'agisse dans le cas de l'« anhydride tartroantimonieux » d'un phénomène analogue. D'une manière générale, sans préciser la nature du groupement COOH, l'« anhydride tartroantimonieux » serait l'acide de l'émétique (a) :

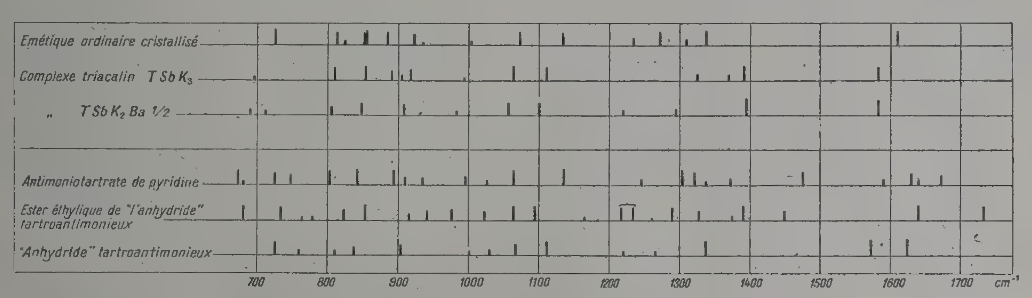


Fig. 6. — Positions et intensités des bandes d'absorption.

$$\left[\begin{matrix} O \\ \quad \searrow \\ \quad\quad C - CH - CH - COOH \\ \quad \nearrow \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ O \quad\quad O \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad \searrow \;\; \swarrow \\ \quad\quad\quad Sb \end{matrix}\right] \qquad (b)$$

Le composé, que forme cet acide avec la pyridine, a spectralement le caractère d'un sel (antimoniotartrate de pyridine) par son absence de bande dans la région de 1 700 cm^{-1}. La présence de la pyridine provoque naturellement une complication du spectre qui se traduit, en particulier, dans la région autour de 1 600 cm^{-1}, par l'apparition de plusieurs maxima, alors que les résultats se présentent comme beaucoup plus simples dans le cas des autres complexes.

L'ester éthylique, par contre, présente, comme on pouvait s'y attendre, un maximum vers 1 733 cm^{-1}, en plus des bandes vers 1 389 et 1 640, qui caractérisent un groupement carboxyle ionisé peu perturbé. Il est intéressant de remarquer que, comme pour les sels insolubles de l'acide bismuthotartrique, on observe une forte bande vers 670 cm^{-1}.

Dérivés tribasiques de l'acide antimoniotartrique (*fig.* 6). — L'un de nous a montré que l'existence de composés dialcalins semblait peu probable, mais que des dérivés tribasiques pouvaient être isolés dans certaines conditions. Si l'on représente l'émétique par la formule abrégée TSbK, $TSbK_2$ n'existerait pas, mais nous avons étudié les spectres infrarouges de $TSbK_3$ et de $TSbK_2Ba_{1/2}$.

Lorsque l'on compare les spectres de ces dérivés avec ceux de l'émétique, on observe que l'une des bandes du groupement carboxyle ionisé se trouve à une position nettement différente de celle de l'émétique (vers 1 390, au lieu de 1 335 cm^{-1} environ). Nous avons constaté ainsi, comme pour les d-tartrates donnés plus haut, qu'il n'existe pas de perturbation, c'est-à-dire que l'atome d'antimoine ne possède pas de liaison avec ce groupement carboxyle ionisé. Également la forte bande de l'émétique vers 725 cm^{-1} a disparu. Conformément aux données chimiques, il semble logique d'écrire la formule :

$$K\left[\begin{matrix} O \\ \searrow \\ C \\ \nearrow \\ O \end{matrix} - \underset{\substack{| \\ O}}{CH} - \underset{\substack{| \\ O}}{CH} - \begin{matrix} O \\ \nearrow \\ C \\ \searrow \\ O \end{matrix}\right]K \qquad (c)$$
$$\searrow \swarrow$$
$$SbOK$$

4. Structure de complexes bismuthotartriques. — Acide bismuthotartrique (*fig.* 1). — Alors que l'acide correspondant à l'émétique hydraté n'est pas isolé, celui qui lui fait pendant dans la série bismuthique a été facilement préparé. Par analogie avec la formule préconisée pour l'« anhydride tartroantimonieux », on aurait :

```
 ┌O
 │  ╲
 │   C — CH — CH — COOH + 1 H²O.            (d)
 │  ╱      |     |
 └O        O     O
            ╲   ╱
 └───────────Bi
```

Cette formule ne précise pas, à dessein, la structure du groupement carboxyle, ni la place de la molécule d'eau, que nous allons discuter.

Nous avons montré plus haut que les spectres de l'échantillon correspondant à la température ordinaire et ceux qui avaient été chauffés (en particulier à 105° C pendant 48 heures) ne présentaient que de faibles différences. L'eau perdue n'entrait donc pas dans la constitution du complexe, alors qu'il n'en est pas de même de la dernière molécule.

Pour l'émétique, nous n'avons pas trouvé de maximum dans la région de 1 700 cm^{-1} et nous avons conclu qu'il n'existait ni groupement carboxyle libre, ni groupement carbonyle. Ici, il s'agit bien d'*un acide* donnant des sels (voir ci-après), nous devons donc admettre la présence d'un groupement carboxyle, mais qui n'est pas libre, car il ne donne pas de bande dans la région de 1 700 cm^{-1}.

a) Il ne nous a pas été possible sans décomposition de déshydrater entièrement l'acide bismuthotartrique. Celui-ci possède encore 1 molécule d'eau. Si l'on admet qu'il s'agit d'un hydrate d'acide, il n'y a pas à s'étonner de l'absence dans le spectre de la caractéristique d'un groupement COOH libre. (Nous indiquons que, pour le chloral anhydre, nous avons mesuré une bande très forte à 1 745 cm^{-1} qui indique un groupement carbonyle libre, alors que le produit hydraté n'en présente pas, par suite de la formation de la fonction hydrate d'aldéhyde stable dans ce cas.) S'il était établi que le composé complètement déshydraté ne possède pas de bande au delà de 1 600 cm^{-1} ; on pourrait recourir à la même explication que pour l'« anhydride » tartroantimonieux (avec peut-être une structure de COOH du genre de celle de Hantsch).

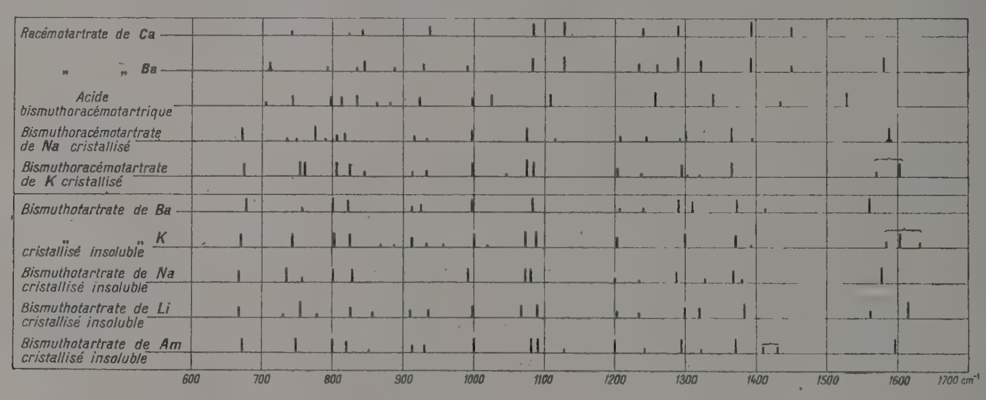


Fig. 7. — Positions et intensités des bandes d'absorption.

b) Le groupement acide se présenterait sous forme d'un groupement carboxyle ionisé, relié à l'atome de bismuth d'une manière plus lâche que l'autre groupement carboxyle ionisé. Dans cette hypothèse, on devrait pouvoir éliminer la molécule d'eau restante.

Sels de l'acide bismuthotartrique. — Ils représentent une série nouvelle d'émétiques de bismuth cristallisé.

Tous ces sels se conforment à la règle générale que nous avons déjà entrevue, à savoir que l'absence de bande dans la région de 1 380-1 390 cm^{-1} doit les faire considérer comme des complexes. Leur formule, calquée sur celle de l'émétique, serait alors :

```
 ┌O                     O┐
 │  ╲                  ╱  │
 │   C — CH — CH — C      │ Me     Me : métal      (e)
 │  ╱      |     |     ╲  │        monovalent
 └O        O     O      O┘
            ╲   ╱
 └─────────────
```

Il est intéressant de remarquer qu'on a pu isoler deux séries de sels (bismuthotartrates alcalins et alcalino-terreux) : des composés hydratés et amorphes, très solubles dans l'eau, dès qu'ils viennent d'être préparés, et des composés cristallisés, anhydres et insolubles. Nous n'avons examiné que ces derniers, dont le spectre semble bien caractériser l'état anhydre. Ainsi, comme pour le tartrate acide de sodium, nous observons, dans tous les cas, une forte bande vers 670 cm^{-1}, qui, par contre, est absente pour l'acide bismuthotartrique lui-même.

Tartrates racémiques (*fig.* 7). — Il est facile, ici encore, de distinguer que nous avons bien affaire à une perturbation de l'un des groupements carboxyles ionisés, par le fait que le maximum des

tartrates racémiques de Ca et de Ba vers 1 392 cm^{-1} n'apparaît pas dans le spectre des complexes du bismuth.

Le composé « acide bismuthoracémotartrique » représente, en réalité, l'acide correspondant à l'acide bismuthotartrique de la série droite précédemment étudiée. Il ne manifeste pas dans son spectre le groupement COOH libre (pas de bandes vers 1 700 cm^{-1}), exactement comme ce que nous avons trouvé plus haut. Nous proposons donc une interprétation analogue à la précédente. Cet acide donne aussi une série de sels cristallisés et insolubles, qui sont encore caractérisés comme complexes par l'absence de bande dans la région de 1 390 cm^{-1} et l'apparition d'un fort maximum vers 670 cm^{-1}. La région II présente, d'un composé à un autre, des modifications que nous ne pouvons pas interpréter d'une manière certaine.

Dérivés de l'acide mésotartrique (*fig.* 8). — Comme pour l'acide tartrique droit, la région la plus intéressante, dans laquelle on obtient des renseignements pour le passage des sels (Ca, Ba) au complexe bismuthique se place vers 1 300-1 700 cm^{-1}. Mais la différence entre les spectres des deux catégories se présente comme moins nette que dans les séries de tartrates droits et des tartrates racémiques, comme si le pouvoir de complexation de l'acide mésotartrique et du bismuth se trouvait réellement atténué. Rappelons d'ailleurs que, dans le cas de l'antimoine, on n'obtient pas de complexe mésotartrique.

Néanmoins, la bande des sels vers 1 590 cm^{-1} passe vers 1 560 cm^{-1} avec le complexe bismuthique et les régions d'absorption, vers 1 440 cm^{-1} et vers 1 385 cm^{-1}, émigrent respectivement vers 1 412 et 1 340 cm^{-1}.

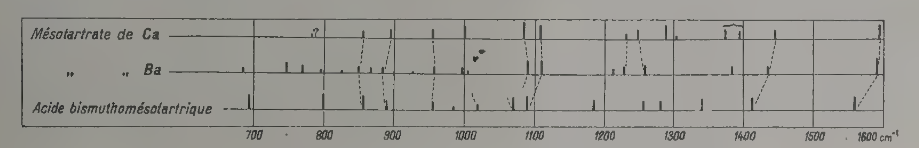


Fig. 8. — Positions et intensités des bandes d'absorption.

Conclusion. — La spectrographie infrarouge, par considération de certaines zones (dans lesquelles celle de 1 200 à 1 700 cm^{-1} semble fournir le plus de renseignements) est capable de mettre en évidence la présence ou l'absence de groupement COOH ou C = O, les perturbations qui peuvent arriver aux vibrations du groupement carboxyle acide COOH, les modifications qui se produisent dans les oscillations d'un des groupements carboxyles ionisés de l'ion tartrique, lorsqu'il se trouve complexé par l'introduction d'un atome de Bi ou de Sb. Il est également très utile de considérer les divers degrés d'hydratation de certains produits, qui, d'après leurs spectres, permettent de savoir si l'on a affaire à de l'eau de cristallisation, indépendante de la structure moléculaire, ou de l'eau de constitution, faisant partie inhérente de la molécule.

Les conclusions relatives à l'ion tartrique se transposent aisément au cas de l'ion malique, ainsi que nous le montrerons prochainement.

Mais pour pouvoir préciser davantage la nature des liaisons dans les complexes que forment avec l'antimoine ou le bismuth les acides tartriques ou maliques, il serait nécessaire d'arriver à une analyse plus exacte des spectres de vibration, en attribuant, à des modes de vibration déterminés, le plus grand nombre possible de bandes observées. Nous avons commencé à attaquer ce problème en préparant des composés voisins des tartrates, avec des substitutions qui permettent de calculer à l'avance des variations correspondantes dans le spectre infrarouge.

Les spectres infrarouges ont été obtenus au laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne dirigé par le Doyen J. Cabannes, membre de l'Institut, que nous prions d'agréer nos sincères remerciements.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1955.

NIVEAUX D'IMPURETÉ DANS LES CRISTAUX (MODÈLE HYDROGÉNOÏDE)

Par DANIEL CURIE,
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — On étudie l'influence de l'anisotropie du cristal et de la variation de la constante diélectrique avec la fréquence sur le modèle de Bethe des niveaux localisés (électrons gravitant autour d'une charge $+\varepsilon$).

L'orbite de l'électron est alors ellipsoïdale. L'anisotropie du cristal intervient surtout par la différence des masses effectives des électrons dans les diverses directions ; les orbites deviennent fortement excentriques pour des valeurs peu différentes de 1 du rapport de ces masses ; mais il faut qu'il atteigne plusieurs unités pour provoquer un déplacement important du niveau d'énergie. On donne des courbes permettant de calculer ce niveau.

Pour traiter le cas des cristaux ioniques, il suffit d'introduire, au lieu de la constante diélectrique K du cristal, une constante diélectrique effective K_e dont l'expression est une combinaison très simple de K et $K_0 = n^2$.

1. **Introduction.** — 1.1. Considérons dans un cristal une impureté constituée par un ion de charge $+\varepsilon$. Un électron, capturé dans le champ coulombien de cet ion, gravite autour de lui sur une orbite de Bohr : Telle est la représentation la plus simple d'un niveau électronique localisé dans un cristal. On désigne ce modèle, dû à Bethe [1], sous le nom de *modèle hydrogénoïde.*

Soit K la constante diélectrique du milieu. La première orbite a pour rayon

$$a = K\,a_0 \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{m\varepsilon^2} = 0{,}53\ \text{Å}$$

et son énergie est

$$E = \frac{R}{K^2} \qquad R = \frac{m\,\varepsilon^4}{2\,\hbar^2} = 13{,}5\ \text{eV}$$

valeur qu'on identifie à la profondeur du niveau en dessous de la bande de conductibilité.

On explique ainsi pourquoi différentes impuretés (P, As, Sb, substitutionnels dans le germanium) conduisent à des énergies d'activation voisines ($\simeq 0{,}01$ eV) : elles se traduisent par le même modèle d'une charge additionnelle $+\varepsilon$. En substituant dans l'expression ci-dessus la valeur de K (16 pour le germanium, 12 pour le silicium), on trouve l'ordre de grandeur de E ; mais avec cette forme simpliste du modèle l'accord est encore des plus grossiers.

1.2. Le modèle peut être étendu aux cristaux ioniques à condition d'introduire dans les formules ci-dessus une *constante diélectrique effective* K_e intermédiaire entre les constantes diélectriques K en champs statiques et K_0 en haute fréquence (Mott et Gurney [2]). L'introduction de K_e au lieu de K a pour but de tenir compte de la polarisation du milieu cristallin due à l'électron gravitant. Mott a indiqué le principe d'une méthode de champ self-consistent permettant de calculer cette polarisation [2] ; les calculs ont été effectués par Simpson [3] et Lehovec [4]. J'ai donné [5] une interprétation physique de la notion de constante diélectrique effective :

Du fait de la polarisation, le champ dans lequel gravite l'électron n'est plus coulombien ; il a pour valeur ε/Kr^2 près de l'ion d'impureté et ε/K_0r^2 à grande distance. L'énergie du niveau

$$W = \int \psi^*\, H\, \psi\, d\tau$$

n'est plus donnée par une formule de Bohr. Mais on peut rechercher une solution approchée de l'équation d'onde qui corresponde à une orbite hydrogénoïde de rayon a. Je pose :

$$a = K_e\, a_0$$

Il vient

$$\frac{1}{K_e} = \frac{5}{16}\frac{1}{K_0} + \frac{11}{16}\frac{1}{K}$$

On trouve alors

$$|W| \simeq \frac{R}{K_e\, K_0}$$

$h\nu = |W|$ est *l'énergie d'ionisation optique du niveau.*

L'énergie d'ionisation thermique E est moindre que $|W|$, car au cours de l'ionisation la polarisation du milieu a eu le temps de se modifier.

Le calcul donne

$$E = \frac{R}{K_e^2}$$

Une autre interprétation (approchée) de K_e est la suivante : Bien que le champ ne soit pas coulombien, on le pose égal à ε/K_ea^2 *sur l'orbite* de rayon a [5].

Le modèle hydrogénoïde a ainsi été utilisé pour les halogénures alcalins ainsi que AgCl (Simpson),

SiC (Lehovec). Essayant de l'appliquer, non plus à des niveaux donneurs, mais aux pièges liés au réseau dans ZnS, on trouve aussi un bon accord avec l'expérience [6].

1.3. La forme simpliste exposée ci-dessus se heurte à diverses objections :

a) En supposant l'électron mobile dans le seul potentiel δV créé par l'impureté (au lieu de δV + le potentiel du réseau parfait), on remplace l'équation de Schroedinger d'un électron dans le réseau

$$(\mathcal{H}_0 + \delta V)\,\psi = W\psi$$

($\mathcal{H}_0$ hamiltonien du cristal non perturbé) par l'équation de Wannier [7] obtenue en substituant à $\mathcal{H}_0$ sa valeur propre E_0

$$[\mathrm{E}_0(\Delta) + \delta V]\,\psi = W\psi$$

La validité de cette approximation a été récemment discutée par Kittel et Mitchell [8], qui on montré que l'erreur commise, évaluée comme fraction du potentiel δV, est de l'ordre de

$$\left[\frac{\text{Énergie d'ionisation du niveau}}{\text{Largeur de la bande interdite}}\right]^{1/2}$$

(avec un coefficient numérique que l'on ne sait pas préciser actuellement).

b) En exprimant δV au moyen d'une constante diélectrique, on suppose le milieu cristallin continu ; cette approximation est d'autant plus valable que le rayon de l'orbite est plus grand.

c) Dans le modèle simple, on a considéré le cristal comme isotrope (orbites circulaires). En réalité l'anisotropie du cristal a pour conséquence l'ellipticité des orbites.

Les deux premières objections reviennent à discuter la validité du modèle. Le but de ce travail est différent :

Etant donné un cristal dont les constantes diélectriques respectives à basse et haute fréquence sont K et K_0, dont un électron de conductibilité a pour masses effectives m_x, m_y, m_z selon les trois axes principaux x, y, z, déterminer l'orbite et l'énergie de l'électron localisé autour de la charge $+\ \varepsilon$.

Nous supposons négligeable l'anisotropie de K et K_0 devant celle des masses effectives ([1]). Cette approximation sera le plus souvent légitime ([2]). En particulier, dans un cristal cubique les propriétés optiques et diélectriques sont isotropes, tandis que dans le germanium on aurait

$$\frac{m_z}{m_x\ (= m_y)} \simeq 17 \text{ à } 19$$

d'après les mesures indirectes (photomagnétorésistance et « résonance cyclique ») mais qui sont en bon accord.

L'anisotropie de l'indice de réfraction ou de la constante diélectrique est loin de ces valeurs.

Le problème consiste alors à exprimer les valeurs propres de l'équation

$$-\frac{h^2}{2}\left[\frac{1}{m_x}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{m_y}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{m_z}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi + \delta V\,\psi = W\,\psi \qquad (1)$$

où δV est le potentiel créé par la charge $+\ \varepsilon$, compte tenu de la polarisation du milieu cristallin. Cette équation se réduit à celle de Kittel et Michell [8] dans le cas du germanium ($m_y = m_x$ et $K_0 = K$).

2. Expressions de l'énergie d'ionisation optique $h\nu$ et de l'énergie d'ionisation thermique E dans le cas général.

2.1. Il n'est pas possible de résoudre exactement l'équation (1). Nous rechercherons une solution approchée ψ du type suivant, qui se ramène au ψ hydrogénoïde quand les 3 axes sont égaux :

$$\rho = |\psi|^2 = \frac{1}{8\pi abc}\exp\left[-\left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}\right)^{1/2}\right] \qquad (2)$$

Les surfaces sur lesquelles la densité de charge est constante sont les ellipsoïdes homothétiques $E(\theta)$ définis par

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = \Theta^2$$

L'« orbite » est définie par le maximum de $r^2|\psi|^2$; elle est constituée par l'ellipsoïde d'axes $4a$, $4b$, $4c$. a, b, c sont les paramètres à assujettir.

Soit $V(x, y, z)$ le potentiel créé par la répartition de charge (2). Le potentiel effectif δV agissant sur l'électron est

$$\delta V = -\frac{\varepsilon^2}{Kr} - \varepsilon^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)V(x, y, z) \qquad (3)$$

Cette équation traduit que la charge $+\ \varepsilon$ déplace les ions du réseau depuis leur position d'équilibre dans le cristal pur : d'où le terme ε^2/Kr ; mais l'électron tend à les y ramener : à grande distance V est en $1/r$ et $\delta V = -\ \varepsilon^2/K_0 r$.

2.2. Expression du potentiel V créé par la distribution électronique (2). — On sait que le problème du potentiel créé par une distribution ellipsoïdale a reçu une solution par l'emploi des coordonnées elliptiques (Chasles, Lamé).

Considérons la couche comprise entre les deux ellipsoïdes *homothétiques* $E(\theta)$ et $E(\theta + d\theta)$. Soit à déterminer le potentiel créé par cette couche en un point extérieur $P(X, Y, Z)$. On considère l'ellipsoïde $S(\theta)$ *homofocal* de $E(\theta)$ et passant par P :

$$\frac{X^2}{a^2 + u} + \frac{Y^2}{b^2 + u} + \frac{Z^2}{c^2 + u} = \theta^2 \qquad (4)$$

([1]) Pour en tenir compte, il suffirait de remplacer dans les calculs exposés ici les variables x, y, z par $K_x\,x$, $K_y\,y$, $K_z\,z$.

([2]) Cependant, M. le Pr J. P. Mathieu nous a signalé le cas du rutile [9], qui présente une anisotropie considérable de K, quoique non ferroélectrique.

u est la racine positive de cette équation. Le potentiel créé par la couche en P est, d'après [10]

$$dV_{ext} = -2\pi\, a\, b\, c\, \rho\, \theta\, d\theta \int_{\infty}^{u} \frac{du}{[(a^2+u)\,(b^2+u)\,(c^2+u)]^{1/2}}.$$

En un point P intérieur à la couche de potentiel est le même que sur $E(\theta)$, soit

$$dV_{int} = -2\pi\, a\, b\, c\, \rho\, \theta\, d\theta \int_{\infty}^{0} \frac{du}{[(a^2+u)\,(b^2+u)\,(c^2+u)]^{1/2}}.$$

Le potentiel créé en $P(X, Y, Z)$ par la distribution infinie (2) est par suite

$$V(X, Y, Z) = \int_{\theta=0}^{\Theta} dV_{ext} + \int_{\theta=\Theta}^{\infty} dV_{int}$$

où Θ définit l'ellipsoïde $E(\Theta)$ passant par P :

$$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} + \frac{Z^2}{c^2} = \Theta^2.$$

On transforme cette expression (par intégration par parties) en

$$V(X, Y, Z) = \frac{1}{4} \int_{u=0}^{\infty} \frac{e^{-\theta(u)}\,[1+\theta(u)]\,du}{[(a^2+u)\,(b^2+u)\,(c^2+u)]^{1/2}} \quad (5)$$

où $\theta(u)$ est défini par l'équation (4).

2.3. Énergie potentielle totale de l'électron dans le potentiel δV. — Dans ce qui suit, il est nécessaire de préciser l'ordre des axes si l'on veut aboutir à des expressions réelles. Nous poserons

$$a > b > c \qquad m_x < m_y < m_z.$$

Considérons d'abord la contribution à l'énergie du terme en $1/r$ figurant dans le potentiel :

$$I = \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{1}{r} \psi\, dx\, dy\, dz.$$

Pour l'évaluer, on commence par prendre pour coordonnées θ, r et z. Il est alors possible, par des changements de variables homographiques, de mettre I sous la forme

$$I = \frac{c}{\pi ab} \int_{c/a}^{c/b} \frac{\arccos x\, dx}{\left[(1-x^2)\left(x^2-\frac{c^2}{a^2}\right)\left(\frac{c^2}{b^2}-x^2\right)\right]^{1/2}}.$$

Cette expression, ainsi que celles auxquelles on parvient dans les calculs suivants, se ramène à celles figurant dans les Tables 73 et 225 de Bierens de Haan [11]. Par regroupement des termes, il vient simplement

$$I = \frac{F(\gamma, \varphi)}{2\sqrt{a^2-c^2}} \quad (6)$$

où F est l'intégrale elliptique de première espèce

$$F(\gamma, \varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\gamma^2 \sin^2\varphi}}$$

dont il existe des tables [12]. On a

$$\gamma = \sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2-c^2}} \qquad \cos\varphi = \frac{c}{a}$$

Considérons maintenant la contribution du potentiel $V(X, Y, Z)$.

$$J = \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\, V(X, Y, Z)\, \psi\, dX\, dY\, dZ.$$

Quoiqu'il ne paraisse pas possible d'expliciter V défini par (5), on établit par des changements de variables analogues aux précédents

$$J = \frac{5}{8}\, I.$$

L'énergie potentielle de l'électron est ainsi

$$W_{pot} = -\varepsilon^2 \left[\frac{1}{K} + \frac{5}{8}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\right] I. \quad (7)$$

2.4. Énergies d'ionisation thermique et optique. — Le calcul de l'énergie cinétique ([3]) ne présente pas de difficultés, il vient

$$W_{cin} = \frac{\hbar^2}{24}\left[\frac{1}{m_x a^2} + \frac{1}{m_y b^2} + \frac{1}{m_z c^2}\right]. \quad (8)$$

Ainsi l'énergie W du niveau, dont la valeur absolue $h\nu$ est l'énergie d'ionisation optique (à polarisation maintenue constante) est

$$W = W_{cin} + W_{pot} \quad (9)$$

La différence U entre l'énergie d'ionisation optique $h\nu$ et thermique E est

$$U = h\nu - E = -\frac{1}{2} \int \mathbf{P}.\mathbf{F}\, d\tau \quad (10)$$

où $\mathbf{P}$ est la polarisation du milieu et $\mathbf{F}$ le champ créé par l'électron (le champ qui crée la partie variable de la polarisation) et non le champ total [4]. De même que l'énergie potentielle d'une charge q dans un potentiel V est qV si ce potentiel est fixe et seulement $\frac{1}{2} qV$ si le potentiel est créé par la charge elle-même, je trouve ainsi que *l'énergie d'ionisation thermique diffère de l'énergie d'ionisation optique par la simple division par 2 des termes de polarisation dus à l'électron localisé :*

$$-E = W_{cin} + W'_{pot} \quad (11)$$

où

$$W'_{pot} = -\varepsilon^2 \left[\frac{1}{K} + \frac{5}{16}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\right] I.$$

On retrouve la même combinaison (*constante diélectrique effective* K_e) que dans le cas isotrope

$$\frac{1}{K_e} = \frac{5}{16}\frac{1}{K_0} + \frac{11}{16}\frac{1}{K}. \quad (12)$$

([3]) Nous désignons par là l'opérateur figurant au premier terme de (1).

2.5. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES a, b, c. — Le calcul de variation sert à déterminer la solution la meilleure pour un potentiel V *donné*. Il ne faut donc pas écrire, par exemple,

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0$$

mais

$$\frac{\partial}{\partial a}(W_{\text{cin}}) + \int\int\int \delta V \frac{\partial \rho}{\partial a} \mathrm{d}\tau = 0.$$

Le calcul des intégrales de ce type est encore plus laborieux que celui de I et J. Mais on parvient à la condition très simple

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E}{\partial b} = \frac{\partial E}{\partial c} = 0 \tag{13}$$

d'énergie d'ionisation thermique minimum.

Ainsi, bien que W soit la valeur propre de l'hamiltonien (1), c'est E qui joue ici le rôle d'énergie du niveau. E est d'ailleurs l'énergie du niveau par rapport au bas de la bande de conductibilité (*fig.* 1).

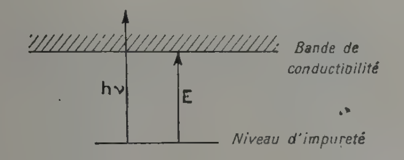


FIG. 1. — Énergies d'ionisation thermique E et optique $h\nu$ dans un cristal ionique.

La raison de ce résultat est, en gros, que dans (10) **P** et **F** sont tous deux proportionnels au champ dérivant du potentiel V et, par suite,

$$\int\int\int \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial a}\cdot\mathbf{F}\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a}\left[\int\int\int \mathbf{P}\cdot\mathbf{F}\,\mathrm{d}\tau\right].$$

On voit ainsi apparaître la division par 2 du terme de polarisation qui fait passer de W à E.

L'écriture explicite des 3 relations (13) fait apparaître, en plus de F, l'intégrale elliptique de deuxième espèce $E(\gamma, \varphi)$, dont il existe également des tables. Les combinant linéairement, on trouve

$$W_{\text{cin}} = -\frac{1}{2} W'_{\text{pot}}$$

de sorte que, finalement,

$$E = \frac{\varepsilon^2}{K_e} \frac{F(\gamma, \varphi)}{4\sqrt{a^2 - c^2}} \tag{14}$$

$$h\nu = K_e E \left[\frac{15}{16}\frac{1}{K_0} + \frac{1}{16}\frac{1}{K}\right]$$

qui s'écrit avec une approximation très suffisante

$$h\nu \simeq E \frac{K_e}{K_0}. \tag{15}$$

3. **Cas particulier où deux des masses sont égales.** — *Lorsque* $m_x = m_y$, l'orbite est de révolution autour du petit axe. On a $\gamma = 0$ et

$$E = \frac{\varepsilon^2}{K_e} \frac{\arcsin e}{4ae}$$

e excentricité : $c^2 = a^2(1 - e^2)$.

Des relations (13), qui ne sont alors plus que deux, on déduit :

$$\frac{m_x}{m_z} = 2\frac{e(1-e^2)^{3/2} - (1-e^2)^2 \arcsin e}{\arcsin e - e\sqrt{1-e^2}} \tag{16}$$

et en posant

$$m_x = \frac{\mu}{\alpha} \qquad m_z = \mu\alpha$$

(μ en particulier étant la moyenne géométrique des masses m_x et m_z) il vient

$$E = 3R\frac{\mu}{K_e^2}\left[2\alpha + \frac{1}{\alpha(1-e^2)}\right]^{-1}\left(\frac{\arcsin e}{e}\right)^2. \tag{17}$$

Lorsque $m_y = m_z$, l'orbite est de révolution autour du grand axe. On a $\gamma = 1$ et il vient de même

$$\frac{m_x}{m_z} = \frac{1}{2}\frac{e(1-e^2) - \frac{(1-e^2)^2}{2}\log\left(\frac{1+e}{1-e}\right)}{\frac{1}{2}\log\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - e} \tag{16'}$$

$$E = 3R\frac{\mu}{K_e^2}\left[\alpha + \frac{2}{\alpha(1-e^2)}\right]^{-1}\frac{1}{4e^2}\left[\log\left(\frac{1+e}{1-e}\right)\right]^2. \tag{17'}$$

On peut poser

$$E = R\frac{\mu}{K_e^2} f\left(\frac{m_x}{m_z}\right) \tag{18}$$

(16) et (17) constituant les équations paramétriques de la courbe représentative de f (*fig.* 2 *b*).

On a aussi figuré l'excentricité e en fonction du rapport des masses m_x/m_z. Les deux courbes obtenues sont très voisines (*fig.* 2 *a*). Une forme approchée commune en est :

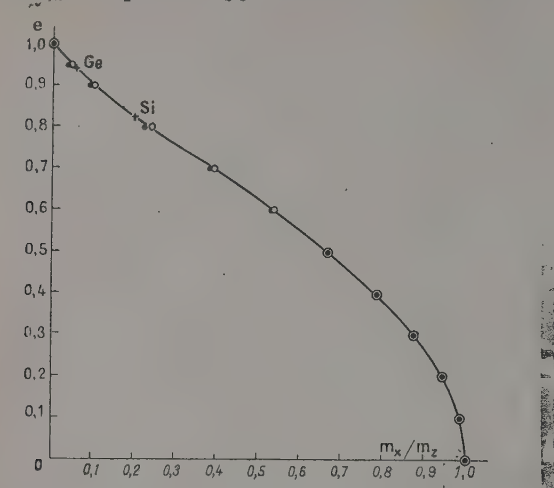
$$\frac{c^2}{a^2} = 1 - e^2 \simeq \left(\frac{m_x}{m_z}\right)^{\frac{5}{7}}. \text{ [4]} \tag{19}$$

Cette expression, assujettie à coïncider avec le développement limité (commun au premier ordre) de (16) et (16′) aux faibles excentricités, donne encore une précision de 1/200 sur e pour le germanium, où le rapport des masses est de $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ ($e = 0{,}935$).

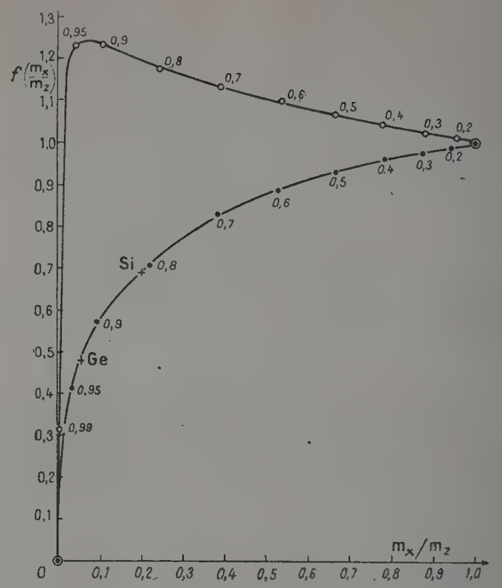
L'aspect des courbes de la figure 2 montre que pour un rapport des masses peu différent de 1 on

[4] Cette forme a été choisie pour donner une solution grossière rapide dans le cas général ($a \neq b \neq c$). Admettant que le rapport des axes dans deux directions ne dépend que du rapport des masses effectives des électrons de conductibilité dans ces deux directions (ce qui n'est qu'approximatif), on a 3 relations de la forme (19) pour déterminer les rapports des axes. Cette forme est telle que ces 3 relations soient compatibles.

atteint déjà des excentricités élevées ; mais la variation de l'énergie d'ionisation E reste assez faible tant que le rapport des masses effectives



A. — Excentricité e en fonction du rapport des masses m_x/m_z. Les points . et les ronds o représentent les valeurs calculées, respectivement d'après (16) et (16'). La courbe continue représente l'expression approchée (19).



B. — Facteur multiplicatif $f(m_x/m_z)$ intervenant dans l'expression (18) de l'énergie d'ionisation thermique E. Ce facteur représente la correction due à l'excentricité. Les nombres inscrits à côté des points figurés sont les valeurs correspondantes de l'excentricité. Pour les faibles excentricités on a $f = 1 \pm (m_x/6m_z)$.

Fig. 2. — Excentricité de l'orbite et énergie d'ionisation thermique dans le cas où l'orbite est de révolution : . autour du petit axe ; o autour du grand axe. — Sur les deux figures sont indiquées en outre les valeurs relatives au Germanium et au Silicium.

dans les différentes directions n'atteint pas plusieurs unités.

Il convient bien entendu d'insister sur la nécessité d'effectuer des mesures de masse effectives — en particulier des mesures *directes* — mais on voit que dans les cas où l'on ignore encore celles-ci on peut espérer le plus souvent ne pas commettre de fautes d'ordre de grandeur en appliquant les formules simples du modèle isotrope.

Manuscrit reçu le 6 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bethe (H. A.), *R. L. Report* 1942, **43-12**.
[2] Mott (N. F.) et Gurney (R. W.), *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1950, p. 85, 162 et 1166.
[3] Simpson (J. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **197**, 269.
[4] Lehovec (K.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 253.
[5] Curie (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 579.
[6] Curie (D.), *British J. App. Phys.*, 1955, **6**, supp., 88.
[7] Wannier (G. H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 191. Voir aussi Pekar (S.), *J. Phys. U. S. S. R.*, 1946, **10**, 431. Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1952, et *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1167. Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 28.
[8] Kittel (C.) et Mitchell (A. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1488.
[9] Liebisch (T.) et Rubens (H.), *Sitzungsberichte der Akad.*, Berlin, 1921, 211.
[10] Mascart (E.), Leçons sur l'Électricité, Paris, Masson 1896, **1**, 81.
[11] Bierens de Haan (D.), Nouvelles tables d'intégrales définies, New-York, Stechert 1939.
[12] Jahnke (E.) et Emde (F.), New-York, *Dover Publications*, 1945, 62-67.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES INTERACTIONS SUR LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR UN ENSEMBLE DE PARTICULES

Par H. BENOIT,
Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg
et W. H. STOCKMAYER [1],
Massachusetts Institut of Technology, Cambridge (U. S. A.).

Sommaire. — On peut, en introduisant la fonction de distribution $g(r, \omega)$ qui spécifiela probabilité pour que deux molécules situées à une distance r présentent la configuration ω, calculer l'anisotropie d'un fluide. Le résultat ainsi obtenu généralise les équations de Cabannes et de Gans qui ne font intervenir que la compressibilité du milieu.

Les valeurs numériques de ce terme correctif sont calculées pour différents types de gaz et de solutions et semblent être toujours assez faibles.

Les auteurs montrent qu'il est impossible d'appliquer cette théorie aux liquides sans lui faire subir de modifications profondes.

Le calcul de la dépolarisation de la lumière diffusée par un fluide réel est un problème difficile qui est loin d'avoir reçu à l'heure actuelle une solution complète et satisfaisante. En effet, pour un liquide par exemple, cette dépolarisation dépend d'un grand nombre de facteurs difficiles à évaluer et ce n'est que dans le cas particulier du gaz parfait que Cabannes [1] a pu développer des formules qui représentent bien les résultats expérimentaux.

Cabannes [1] et Gans [2] ont essayé d'étendre ces résultats aux liquides mais la méthode qu'ils emploient consiste à admettre que les interactions entre les molécules anisotropes formant le milieu sont uniquement fonction de la distance entre ces molécules et ne dépendent pas de leurs orientations relatives. Ils introduisent de ce fait uniquement la compressibilité du milieu et la formule qu'ils obtiennent ainsi est loin de rendre compte des résultats expérimentaux.

Or il est évident que des molécules anisotropes du point de vue optique sont, en général, non sphériques et que, de ce fait, surtout si elles portent un moment dipolaire permanent, il existera des corrélations entre les orientations des molécules voisines, corrélations qui doivent avoir une influence sur la dépolarisation de la lumière diffusée par le fluide.

Dans ce travail, nous proposons une méthode qui permet d'évaluer la dépolarisation en tenant compte de ces corrélations et de montrer leur influence sur les valeurs calculées [3].

Il est évident que les formules obtenues ne prétendent pas permettre le calcul de la dépolarisation dans tous les cas. En particulier nous ne tenons aucun compte des fluctuations du champ interne et des variations des polarisabilités qui peuvent se produire quand les molécules sont rapprochées. Les formules que nous avons obtenues ne seront donc strictement valables que pour des gaz loin du point critique et pour des solutions moyennement concentrées.

Dans la deuxième partie de cet article nous effectuerons les calculs numériques dans différents cas de potentiel d'interactions entre particules de façon à chiffrer des ordres de grandeur.

Première partie

1. Mise en équation. — Supposons un volume diffusant V, sur la forme duquel nous ne ferons aucune hypothèse, contenant N molécules toutes identiques. Nous admettrons que ces molécules peuvent être considérées commes des molécules de Langevin ; nous les caractériserons donc par leurs polarisabilités principales, α suivant l'axe de la molécule et β suivant la direction perpendiculaire. Nous admettrons de plus que ces polarisabilités sont constantes et indépendantes des positions relatives des molécules et que chaque molécule peut être considérée comme un centre diffusant.

Soit maintenant un trièdre de référence Ox, y, z placé de façon que Oz soit vertical et que Ox soit orienté dans la direction de propagation du faisceau incident. Nous appellerons OΛ la direction d'observation située dans le plan xOy et caractérisée par l'angle $\theta = $ Ox, OΛ. Pour caractériser complètement l'état de polarisation du faisceau diffusé il faudrait calculer les quantités classiques H_h, H_v, V_v, V_h. Nous nous contenterons de calculer ici les deux seules composantes H_v et V_v. En conduisant le calcul de la même façon pour les autres composantes, on démontre sans peine qu'elles sont liées aux précédentes par les mêmes

[1] Boursier de la Fondation Guggenheim à Strasbourg, 1954-1955.

relations que dans le cas d'un gaz parfait, c'est-à-dire que l'on a toujours :

$$H_v = V_h \quad \text{et} \quad H_h = \cos^2\theta\, V_v + \sin^2\theta\, V_h. \quad (1,1)$$

Numérotons maintenant les N particules du système et appelons λ_i, μ_i, ν_i les cosinus directeurs de l'axe de révolution de la particule i. Nous calculerons les grandeurs V_v et V_h en composant les radiations diffusées par toutes les particules du milieu et en tenant compte de leurs phases. La méthode est classique, ce n'est qu'une généralisation à ce problème des méthodes utilisées dans la théorie de la diffusion par des chaînes macromoléculaires [4] et on obtient, à un facteur de proportionnalité près :

$$\left.\begin{aligned} V_v &= \sum_i \sum_j [\beta + (\alpha - \beta)\nu_i^2]\,[\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_j^2] \cos\psi_{ij}, \\ V_h &= \sum_i \sum_j (\alpha - \beta)^2 \mu_i \nu_i \mu_j \nu_j \cos\psi_{ij}. \end{aligned}\right\} \quad (1,2)$$

Dans ces expressions la double somme est étendue à tous les couples i et j et Ψ_{ij} représente la différence de phase entre les vibrations diffusées par les molécules i et j, dont la valeur est donnée par la relation :

$$\psi_{ij} = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\vec{s} - \vec{s_0}\right)\vec{r_{ij}} \quad (1,3)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée, $\vec{r_{ij}}$ le vecteur joignant la molécule i à la molécule j et $\vec{s_0}$ et $\vec{s}$ les vecteurs unitaires des directions Ox et OΛ.

Séparons dans ces sommes les termes pour lesquels i et j sont égaux, nous obtenons :

$$\left.\begin{aligned} V_v = {} & \sum_{i=1}^{N} [\beta + (\alpha - \beta)\nu_i^2]^2 + \\ & \sum_{i \neq j}\sum [\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_i^2]\,[\beta + (\alpha - \beta)\nu_j^2] \cos\psi_{ij} \\ V_h = {} & \sum_{i=1}^{N} (\alpha - \beta)^2 \mu_i^2 \nu_i^2 + \\ & \sum_{i \neq j}\sum (\alpha - \beta)^2 \mu_i \nu_i \mu_j \nu_j \cos\psi_{ij}. \end{aligned}\right\} \quad (1,4)$$

En tenant compte du fait que tous les couples de molécules jouent le même rôle, on peut remplacer ces sommes par la valeur moyenne des expressions sous le signe somme pour une molécule ou un couple de molécules. On obtient ainsi :

$$\left.\begin{aligned} V_v = {} & N < [\beta + (\alpha - \beta)^2 \nu^2]^2 > + N(N - 1) \\ & < [\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_1^2]\,[\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_2^2[\cos\psi_{12} >, \\ V_h = {} & N < (\alpha - \beta)^2 \mu^2 \nu^2 > + N(N - 1) \\ & < (\alpha - \beta)^2 \mu_1 \nu_1 \mu_2 \nu_2 \cos\psi_{12} >, \end{aligned}\right\} \quad (1,5)$$

où le signe $< >$ indique qu'il faut prendre la valeur moyenne des expressions ainsi encadrées.

Dans le cas d'un gaz parfait le deuxième terme du second membre de ces équations est négligeable ; il ne reste que le premier qui a été calculé par Cabannes [1] et dont l'expression est classique.

Notre but va donc être de calculer ce deuxième terme, c'est-à-dire la valeur moyenne des quantités :

$$\left.\begin{aligned} A &= [\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_1^2]\,[\beta + (\alpha - \beta)\,\nu_2^2] \cos\psi_{12}, \\ B &= (\alpha - \beta)^2 \mu_1 \nu_1 \mu_2 \nu_2 \cos\psi_{12}. \end{aligned}\right\} \quad (1,6)$$

Ces quantités dépendent du vecteur $\vec{r}$ joignant les molécules 1 et 2 et de la disposition relative des axes de ces molécules et du vecteur $\vec{r}$, disposition définie par trois variables angulaires que nous symboliserons par ω. Nous écrirons donc formellement :

$$\left.\begin{aligned} \overline{A} &= < A >_{\vec{r},\,\omega}, \\ \overline{B} &= < B >_{\vec{r},\,\omega}, \end{aligned}\right\} \quad (1,7)$$

les indices r et ω indiquant qu'il faut prendre les valeurs moyennes par rapport à ces deux variables.

2. **Calcul des valeurs moyennes.** — Il est évident que lorsque les molécules 1 et 2 sont très éloignées, disons à une distance r supérieure à une distance donnée r_0 leurs orientations sont complètement indépendantes et indépendantes aussi de la direction du vecteur $\vec{r}$. Nous ferons l'hypothèse que la distance r_0 est petite devant la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette hypothèse revient à supposer que les forces intermoléculaires ne s'étendent pas à plus de quelques centaines d'Angströms, ce que l'on admet en général pour les forces type Van der Waals. Elle ne peut être en défaut que dans le cas d'un fluide au voisinage du point critique, d'une solution d'électrolyte où les interactions obéissent à la loi de Coulomb, ou enfin d'une solution de macromolécules dont les dimensions sont déjà de cet ordre.

On peut montrer expérimentalement que cette condition est satisfaite en vérifiant que la composante V_v est indépendante de l'angle d'observation. Au cas où il n'en serait pas ainsi, les résultats que nous allons obtenir ne seraient plus valables que pour des angles tels que $\dfrac{r_0 \sin\theta}{\lambda}$ soit petit, c'est-à-dire pratiquement pour les valeurs des dépolarisation extrapolées à angle nul.

Dans ces conditions le calcul se conduit très facilement.

1) *Supposons d'abord $r > r_0$, on peut écrire :*

$$\left.\begin{aligned} \overline{A}_{r>r_0} = {} & < \beta + (\alpha - \beta)\,\nu_1^2 > \\ & < \beta + (\alpha - \beta)\,\nu_2^2 > < \cos\psi_{12} >, \\ \overline{B}_{r>r_0} = {} & (\alpha - \beta)^2 < \mu_1 \nu_1 > < \mu_2 \nu_2 > \\ & < \cos\psi_{12} >. \end{aligned}\right\} \quad (1,8)$$

La moyenne de ces termes s'effectue facilement car toutes les orientations des molécules 1 et 2

et du vecteur $\vec{r}$ sont également probables et l'on obtient :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A}_{r>r_0} &= \alpha_0^2 < \frac{\sin hr}{hr} > r > r_0,\\ \overline{B}_{r>r_0} &= 0,\end{aligned}\right\} \quad (1,9)$$

en posant :

$$\alpha_0 = (\alpha + 2\beta)/3 \quad \text{et} \quad h = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}.$$

2) *Si maintenant* $r < r_0$, la quantité Ψ_{12} est petite, nous pouvons donc confondre son cosinus avec l'unité et écrire :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A}_{r<r_0} &= < [\beta + (\alpha - \beta)\nu_1^2]\\ &\qquad [\beta + (\alpha - \beta)\nu_2^2] > |\vec{r}|_{<r_0,\omega},\\ \overline{B}_{r<r_0} &= < (\alpha - \beta)^2 \mu_1\nu_1\mu_2\nu_2 > |\vec{r}|_{<r_0,\omega},\end{aligned}\right\} \quad (1,10)$$

Effectuons d'abord la moyenne sur toutes les orientations de $\vec{r}$, pour cela nous maintenons la configuration : molécule 1, molécule 2, vecteur $\vec{r}$ rigide et nous faisons tourner cet ensemble, donnant au vecteur $\vec{r}$ toutes les orientations possibles. On trouve ainsi tous calculs faits :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A}_{r<r_0} &= \alpha_0^2 < 1 + \frac{4}{5}\delta_0^2\frac{3\cos^2\varphi - 1}{2} > |\vec{r}|_{<r_0,\omega},\\ \overline{B}_{r_0>r} &= \alpha_0^2\frac{3}{5}\delta_0^2 < \frac{3\cos^2\varphi - 1}{2} > |\vec{r}|_{<r_0,\omega},\end{aligned}\right\} \quad (1,11)$$

en appelant φ l'angle entre les axes des particules un et deux et δ_0 l'anisotropie des molécules, c'est-à-dire la quantité : $(\alpha-\beta)/(\alpha + 2\beta)$. Or on voit que la quantité $\varphi(\omega) = \dfrac{3\cos^2\varphi - 1}{2}$ qui ne dépend que de ω s'annule pour $r \geqslant r_0$, de même $\dfrac{\sin hr}{hr} = 1$ pour $r < r_0$; on peut donc éliminer la distance r_0 et écrire quel que soit r :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A} &= \alpha_0^2 < \frac{\sin hr}{hr} + \frac{4}{5}\delta_0^2\varphi(\omega) > r, \omega,\\ \overline{B} &= \alpha_0^2\frac{3}{5}\delta_0^2 < \varphi(\omega) > r, \omega.\end{aligned}\right\} \quad (1,12)$$

Introduisons maintenant la fonction radiale de distribution $g(r, \omega)$ qui caractérise la probabilité de trouver deux molécules situées à la distance r et présentant la configuration ω.

Plus exactement nous écrirons que la probabilité pour que les molécules 1 et 2 soient dans les éléments de volume $\mathrm{d}v_1$ et $\mathrm{d}v_2$ est égale à

$$\frac{\mathrm{d}v_1}{V}\frac{\mathrm{d}v_2}{V}\, g(r, \omega)\, \mathrm{d}\omega$$

si l'on spécifie la configuration et à

$$\frac{\mathrm{d}v_1}{V}\frac{\mathrm{d}v_2}{V}\int_\omega g(r, \omega)\, \mathrm{d}\omega$$

si l'on ne tient pas compte de leurs orientations relatives. On peut donc rapprocher cette fonction de la fonction radiale de distribution de Zernike et Prins [5] [6] $G_r(r)$ valable pour les molécules sphériques en écrivant :

$$G(r) = \int_\omega g(r, \omega)\, \mathrm{d}\omega, \quad (1,13)$$

l'élément différentiel d ω ayant été choisi de façon à être normé, c'est-à-dire étant tel que $\int \mathrm{d}\omega = 1$.

Grâce à ces définitions on a donc finalement :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A} &= \alpha_0^2\left[\frac{1}{V}\int_r\int_\omega \frac{\sin hr}{hr} g(r, \omega)\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega + \right.\\ &\qquad \left.\frac{4}{5}\frac{\delta_0^2}{V}\int_r\int_\omega \varphi(\omega)\, g(r, \omega)\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega\right],\\ \overline{B} &= \frac{3}{5}\frac{\alpha_0^2\delta_0^2}{V}\int_r\int_\omega \varphi(\omega)\, g(r, \omega)\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega.\end{aligned}\right\} \quad (1,14)$$

(Nous introduisons pour simplifier l'écriture le symbole $\mathrm{d}\vec{r}$ à la place de $4\pi r^2 \mathrm{d}r$).

Nous remplacerons ensuite $g(r, \omega)$ par $g(r, \omega) - 1$ ce qui n'entraîne une modification des résultats que dans un domaine d'angle d'observation impossible à atteindre expérimentalement, puis $\dfrac{\sin hr}{hr}$ étant pratiquement égal à 1 dans tout le domaine où $\int_\omega [g(r, \omega) - 1]\mathrm{d}\omega$ est différent de zéro, nous obtenons :

$$\left.\begin{aligned}\overline{A} &= \alpha_0^2\left[\frac{1}{V}\int_{r=0}^\infty\int_\omega [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega + \right.\\ &\qquad \left.\frac{4\,\delta_0^2}{5V}\int_{r=0}^\infty\int_\omega \varphi(\omega)\, [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega\right],\\ \overline{B} &= \alpha_0^2\frac{3}{5}\frac{\delta_0^2}{V}\int_{r=0}^\infty\int_\omega \varphi(\omega)\, [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega.\end{aligned}\right\} \quad (1,15)$$

3. **Calcul de l'anisotropie.** — Nous sommes arrivés au résultat suivant :

$$\rho = \frac{V_h}{V_v} = \frac{3\delta_0^2\left\{1 + \dfrac{N-1}{V}\displaystyle\int_r\int_\omega \varphi(\omega)\, [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega\right\}}{5\left\{1 + \dfrac{N-1}{V}\displaystyle\int_r\int_\omega [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega\right\} + 4\delta_0^2\left\{1 + \dfrac{N-1}{V}\displaystyle\int_r\int_\omega \varphi(\omega)\, [g(r, \omega) - 1]\, \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\omega\right\}}. \quad (1,16)$$

Or pour un gaz parfait, la quantité que l'on mesure est :

$$\rho_0 = \frac{V_h}{V_v} = \frac{3\,\delta_0^2}{5 + 4\,\delta_0^2}. \quad (1,17)$$

On en déduit :

$$\delta_0^2 = \frac{5\,\rho_0}{3 - 4\,\rho_0}. \quad (1,18)$$

Formons de la même façon la quantité $\dfrac{5\,\rho}{3 - 4\,\rho}$,

nous la poserons égale à δ^2, δ^2 sera l'anisotropie apparente des molécules du gaz et se calculera à partir de l'équation :

$$\delta^2 = \delta_0^2 \frac{1 + \frac{N}{V}\int\int \varphi(\omega)\,[g(r,\omega) - 1]\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega}{1 + \frac{N}{V}\int\int [g(r,\omega) - 1]\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega} \quad (1,19)$$

où nous avons supposé l'unité négligeable devant le nombre des molécules. Or le dénominateur est relié de façon simple à la compressibilité du milieu et on peut écrire [6] :

$$\frac{NKT\beta}{V} = 1 - \frac{N}{V}\int_r\int_\omega [1 - g(r,\omega)]\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega, \quad (1,20)$$

β étant la compressibilité isotherme du milieu, c'est-à-dire la quantité $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t$, K la constante de Boltzmann et T la température absolue.

On obtient donc finalement :

$$\delta^2 = \delta_0^2 \frac{V}{NTK\beta}\left\{1 + \frac{N}{V}\int_r\int_\omega \varphi(\omega)\,[g(r,\omega) - 1]\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega\right\}, \quad (1,21)$$

résultat que nous mettrons sous la forme :

$$\delta^2 = \delta_0^2 \frac{V}{NKT\beta}\left(1 + \frac{N}{V} I\right) \quad (1,22)$$

avec

$$I = \frac{3}{2}\int_r\int_\omega \left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)[g(r,\omega) - 1]\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega \quad (1,23)$$

Le calcul que nous avons fait revient donc à ajouter au résultat classique un deuxième terme qui tient compte des corrélations entre les orientations des molécules.

4. **Relation avec l'effet Kerr.** — Récemment Buckingham [7] (1) a publié une étude de la densité sur la constante de Kerr des gaz réels. Dans cette théorie, il suppose que les polarisabilités moléculaires sont indépendantes de la densité et utilise le champ interne de Clausius-Mosotti. Le résultat auquel il arrive peut, dans le cas des particules possédant la symétrie axiale et ne portant pas de moment permanent, se mettre sous la forme :

$$m_K / m_K^0 = 1 + \frac{NI}{V} \quad (1,24)$$

en appelant m_K la constante moléculaire de Kerr [8] et m_K^0 sa valeur si le gaz était parfait. L'analogie entre ce résultat et notre équation (1,22) n'est pas surprenante car on sait que les deux effets sont intimement liés. De façon plus précise, il existe une relation générale due à Gans [2] qui permet de relier l'anisotropie du milieu à la valeur de sa constante de Kerr soit :

$$K = \frac{3\beta}{20\pi n}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)\left(\rho\frac{\partial n}{\partial\rho}\right)\delta^2 \quad (1,25)$$

où K est la constante de Kerr habituelle $(n_{\parallel} - n_{\perp})/nE^2$, ρ la densité du fluide, n son indice de réfraction et ε sa constante diélectrique. Cette formule obtenue à partir de la théorie des fluctuations est valable dans tous les cas à condition que les particules et leurs domaines d'interaction soient petits devant la longueur d'onde de la lumière utilisée. En introduisant dans l'équation (1,25) la relation entre m_K et K soit :

$$m_K = \frac{6Kn^2}{(n^2+2)^2(\varepsilon+2)^2}\frac{M}{\rho} \quad (1,26)$$

et en utilisant la relation de Clausius-Mosotti pour évaluer les dérivés on obtient tous calculs faits :

$$\frac{m_K}{m_K^0} = \frac{\delta^2}{\delta_0^2}\frac{\beta NKT}{V}. \quad (1,27)$$

Cette équation, qui peut être obtenue directement à partir des équations (1,22) et 1,24) montre que les deux théories, celle de Buckingham et la nôtre, sont équivalentes et ont de ce fait le même domaine de validité.

Deuxième partie

A. **Gaz et solutions diluées.** — Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'équation (1,21) devrait être correcte pour les gaz peu comprimés et les solutions diluées car dans ces cas il doit être possible de négliger les fluctuations du champ interne et les variations des polarisabilités avec la densité. Dans ce cas la fonction de distribution $g(r, \omega)$ se réduit à sa valeur limite indépendante de la densité et l'on peut poser :

$$g(r,\omega) = \exp(-u/KT) \quad (2,1)$$

en appelant u l'énergie potentielle des forces s'exerçant entre deux molécules. (En solution, u sera le potentiel des forces moyennes pour le solvant considéré).

Le terme de compressibilité devient dans ces conditions :

$$\frac{\beta NKT}{V} = 1 - \frac{2BN}{V} \quad (2,2)$$

en appelant B le second coefficient du viriel et finalement on peut écrire :

$$\delta^2/\delta_0^2 = 1 + (2B + I_0)\frac{N}{V} + \ldots \quad (2,3)$$

avec

$$I_0 = \frac{3}{2}\int\int\left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)e^{-\frac{u}{KT}}\,\mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\omega. \quad (2,4)$$

(1) Nous tenons à remercier M. Buckingham qui nous a permis de lire ses manuscrits avant leur publication.

L'équation (2,3) montre que si I_0 est du même ordre de grandeur que B les mesures de dépolarisation devraient fournir des informations utiles sur l'anisotropie des forces intermoléculaires. Aussi, afin de fixer les ordres de grandeurs relatifs B et de I_0, nous allons évaluer numériquement ces coefficients dans quelques cas particuliers.

Les gaz formés de molécules de révolution non polaires comme CO_2 et C_6H_6 ont été étudiés de façon systématique par Buckingham [7]. Cet auteur a examiné trois différentes causes de l'anisotropie à savoir : des forces de dispersion anisotropes, des forces de répulsion anisotropes et enfin des interactions électrostatiques, entre quadripôles permanents. Dans le cas de CO_2, par exemple, ce sont les forces électrostatiques qui sont les plus importantes, résultat auquel on était déjà arrivé par des considérations sur le coefficient du viriel et l'énergie du cristal [9], [10]. Buckingham obtient ainsi $I_0 = 15$ cm³ par mole pour CO_2 à 20° C alors qu'à cette température B a une valeur de l'ordre de — 120 cm³ par mole. On voit donc que dans ce cas la pression influe l'anisotropie du gaz uniquement par l'intermédiaire de la compressibilité. Ce fait est d'ailleurs confirmé par les résultats expérimentaux de Volkmann [11].

On pourrait penser que dans le cas des gaz polaires les forces électrostatiques qui s'exercent entre dipôles permanents devraient conduire à des effets d'orientation plus importants. Nous allons envisager ce cas en utilisant pour l'énergie potentielle entre molécules polaires l'expression :

$$u = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right\} + \frac{\mu_0^2}{r^3} (2\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\chi) \quad (2,5)$$

où ε est un paramètre, r_0 une distance caractéristique, μ_0 le moment dipolaire des molécules et θ_1, θ_2 et χ les angles usuels pour spécifier l'orientation des molécules. Cette expression est classique et a été utilisée pour le calcul du coefficient de viriel [9], [12], [13] et de la constante diélectrique des gaz polaires [14].

A l'aide de cette expression du potentiel on peut calculer I_0 et le résultat (que l'on pourrait d'ailleurs retrouver à partir des expressions de Buckingham) se met sous la forme :

$$I_0 = \frac{b_0\tau^2}{2400}\left[H_6(y) + \frac{3}{196}\tau^2 y^4 H_{12}(y) + \ldots\right] \quad (2,6)$$

en posant :

$$b_0 = 2\pi r_0^3/3, \quad \tau = \mu_0^2/\varepsilon r_0^3, \quad y^2 = 4\varepsilon/\kappa T$$

et en définissant les fonctions H_n dont il existe d'ailleurs des tables [9], [15] par les relations :

$$H_n(y) = 12 y^4 \int_0^\infty x^{2-n} \exp\left[-y^2(x^{-12} - x^{-6})\right] dx = y^{\frac{27-n}{6}} \sum_{p=0}^{\infty} \Gamma\left(\frac{6p+n-3}{12}\right)\frac{y^p}{p!}. \quad (2,7)$$

TABLEAU I.

GAZ	TEMPÉRATURE (°C)	I_0 (cm³/mole)	— B (cm³/mole)
—	—	—	—
$CHCl_3$ ...	110	4	630
CH_3Cl ...	65	15	320
NH_3	30	25	260
H_2O	100	45	450
CH_3CN ...	130	130	1 330

Le tableau I donne quelques valeurs de I_0, calculées à partir de l'équation (2,6) en utilisant pour b_0, et y les valeurs données par Rowlinson. Les valeurs numériques des dernières lignes de ce tableau sont peut-être un peu faibles car nous avons négligé les termes d'ordre supérieur dans la série (2,6) mais ces résultats sont suffisants pour montrer que même dans ce cas les valeurs numériques de I_0 sont toujours petites devant celles de B. Nous devons donc conclure que la dépolarisation de la lumière par les gaz est surtout sensible à la compressibilité du milieu et que son étude, étant donné la précision expérimentale actuelle, ne permet pas d'obtenir de renseignements sur les forces intermoléculaires anisotropes.

Considérons pour finir le cas de solutions de bâtonnets rigides et allongés. Nous supposerons que les interactions entre ces bâtonnets sont dues uniquement à leur encombrement. C'est un cas intéressant car il correspond à certains types de solutions macromoléculaires. Appelons L la longueur de ces bâtonnets et D leur diamètre. Pour calculer I_0 nous fixerons l'extrémité de l'un des bâtonnets à l'origine d'un système de coordonnées trirectangulaires en appelant φ l'angle de son axe et de l'axe Oz. Le deuxième bâtonnet sera maintenu parallèle à Oz et sa position sera caractérisée par les coordonnées cylindriques ρ, z, θ de son extrémité supérieure. Avec ces notations l'élément normalisé de l'espace des configurations à pour valeur : $(\sin\varphi\, d\varphi/2)\,\rho\, d\rho\, dz d\theta$.

En utilisant le fait que g est nul lorsque deux bâtonnets s'interpénètrent et est égal à l'unité dans le cas contraire on trouve :

$$I_0 = -\frac{3}{4}\int_0^\pi \left(\cos^2\varphi - \frac{1}{3}\right)\sin\varphi\, d\varphi \int_0^{L\sin\varphi} \rho\, d\rho \int_{\rho\,\mathrm{tg}\,\varphi}^{L+\rho\,\mathrm{tg}\,\varphi} dz \int_0^{2D/\rho} d\theta \quad (2,8)$$
$$= DL^2/16.$$

quand on néglige tous les termes d'ordre supérieur en D. La même méthode permet de calculer B et conduit au résultat bien connu [16], [17].

$$B = \pi D L^2/4. \quad (2,9)$$

On peut donc écrire finalement :

$$\delta^2/\delta_0^2 = 1 + \frac{9\pi DL^2N}{16\,V} + \ldots = 1 + \frac{9}{4}\frac{NB}{V}. \quad (2,10)$$

La contribution de I_0 à l'anisotropie est donc, peut-être, observable.

2. **Cas des liquides.** — Il était tentant d'essayer d'appliquer cette théorie aux liquides et en particulier de comparer l'anisotropie à l'état gazeux et à l'état liquide d'une même substance, ce qui devrait permettre d'obtenir des renseignements sur l'ordre à courte distance. Il existe cependant *a priori* deux raisons pour que cela ne puisse être qu'une première approximation.

1) Les théories rigoureuses de la diffusion de la lumière, comme celle d'Yvon [18], [19] montrent que les fluctuations du champ interne dépolarisent la lumière diffusée. Mais comme cet effet est faible pour des molécules centrosymétriques comme CCl_4 on peut, peut-être, le négliger en première approximation.

2) La polarisation moléculaire varie de façon appréciable avec la pression [20], ce qui semble bien indiquer que l'anisotropie n'est pas la même à l'état liquide à à l'état gazeux. De plus Cabannes [1] a montré que lorsque deux molécules se rapprochent, leurs anisotropies sont modifiées sans qu'il y ait de grande modification dans la polarisabilité moyenne.

Si cependant on néglige ces effets, les informations sur l'ordre à courte distance doivent être fournies par la quantité δ^2/δ_0^2 $(\beta\, NKT/V)$. Or, en compulsant les résultats expérimentaux rassemblés par Cabannes [1], on trouve que ce rapport est toujours inférieur à l'unité quelle que soit la forme des molécules sauf au voisinage du point critique. Il en est d'ailleurs de même pour la constante de Kerr [2]. Ceci, en admettant la validité de l'équation (1,22) signifierait que les positions perpendiculaires des molécules voisines sont favorisées énergétiquement. Bien que cette disposition soit possible dans certains cas, il semble difficile d'admettre que ce soit une règle générale et qu'on ne trouve jamais de molécules placées parallèlement les unes aux autres.

Nous sommes donc obligés de conclure que cette théorie n'est pas dans sa forme actuelle applicable aux liquides.

Manuscrit reçu le 8 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Cabannes (J.), La diffusion moléculaire de la lumière, Paris, 1929.
[2] Gans (R.), *Ann. der Physik.*, 1920, **62**, 331 ; 1921, **65**, 97. *Z. Physik*, 1923, **17**, 351.
[3] Benoit (H.), *Bull. Soc. Phys.*, 1955. 66.
[4] Horn (P.), *Thèse*, Strasbourg 1954. *Ann. Physique.*
[5] Zernike (F.) et Prins (J. A.), *Z. Phys.*, 1927, **41**, 184.
[6] Fournet (G.), *Bull. Soc. fr. Min.*, 1951, **74**, 37.
[7] Buckingham (A. D.), *Proc. Roy. Soc.* (London), à paraître.
[8] Stuart (H. A.), *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1952, 426-430.
[9] Pople (J. A.), *Proc. Roy. Soc.* (London) 1954, *A* **221** 508.
[10] Buckingham (A. D.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 412.
[11] Volkmann (H.), *Ann. Physik*, 1935, **24**, 457.
[12] Stockmayer (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 398.
[13] Rowlinson (J. S.), *Trans. Faraday. Soc.*, 1949, **45**, 984.
[14] Harris (F. E.) et Alder (B. J.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1351.
[15] Buckingham (A. D.) et Pople (J. A.), *Trans. Faraday. Soc.*, 1955, 51, 1173.
[16] Zimm (B. H.), *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 164.
[17] Onsager (L.), *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1949, **51**, 627.
[18] Yvon (J.), *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 543, Hermann et Cie, Paris, 1937.
[19] Fixman (M.), *J. Chem. Phys.*, à paraître.
[20] Jansen (L.) et Mazur (P.), *Physica*, 1955, **21**, 193.

ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ ET DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DES IMPURETÉS DISSOUTES DANS LES MÉTAUX NOBLES

Par P. DE FAGET DE CASTELJAU et J. FRIEDEL.

Sommaire. — Nous étudions la diffusion d'un gaz d'électrons libres par un puits de potentiel sphérique de rayon constant et dont nous faisons varier la profondeur. Pour des potentiels faibles, ce modèle simple rend compte de façon satisfaisante des propriétés électriques des impuretés polyvalentes dissoutes dans les métaux nobles. Des effets de résonance liés à l'apparition de niveaux liés $2p$, $3d$, etc... se produisent pour des potentiels plus forts, et permettent d'analyser semi-quantitativement les propriétés électriques des impuretés de transition dissoutes dans les métaux nobles.

1. **Introduction.** — Nous étudions dans cet article les propriétés électriques d'un gaz d'électrons diffusés par un puits de potentiel sphérique dont nous faisons varier la profondeur. Ce modèle peut servir à étudier les propriétés des impuretés dissoutes dans les métaux nobles. Nous discutons ces applications après avoir exposé les propriétés du modèle simple employé.

2. **Diffusion d'un gaz d'électrons libres par un puits de potentiel sphérique.** — Soient a le rayon du puits de potentiel (*fig.* 1), $(1/2)\,k_0^2$ sa profondeur. On sait [1] que la fonction d'onde d'un électron de moment k diffusé par un tel puits peut s'analyser en composantes sphériques dont les parties radiales $\frac{1}{r} f_n(r)$ vérifient les conditions suivantes, écrites en unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$) :

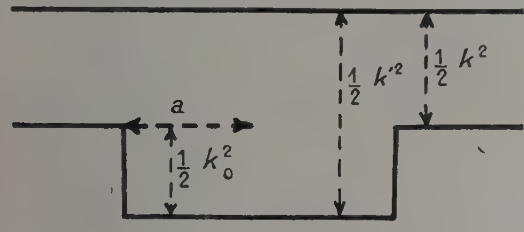


Fig. 1. — Puits de potentiel choisi.

$$\frac{d^2 f_n}{dr^2} + \left[k'^2 - \frac{n(n+1)}{r^2}\right] f_n = 0 \quad \text{pour} \quad r < a$$

$$\frac{d^2 f_n}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2}\right] f_n = 0 \quad \text{pour} \quad r > a$$

avec $k'^2 = k^2 + k_0^2$.

La solution pour $r > a$ peut s'écrire

$$f_n = \sqrt{\frac{\pi k r}{2}} \left[\cos \eta_n \, J_{n+\frac{1}{2}}(kr) + (-1)^n \sin \eta_n \, J_{-n-\frac{1}{2}}(kr)\right] \tag{1}$$

où les J sont des fonctions de Bessel ; et le « déphasage » η_n s'obtient en écrivant que $\frac{d f_n}{f_n dr}$ est continue, pour $r = a$, avec la valeur tirée de la solution $f_n = \text{const} \sqrt{r}\, J_{n+\frac{1}{2}}(k'r)$, valable pour $r \leqslant a$.

Nous calculerons donc ces déphasages, puis les propriétés électriques du modèle, qui s'en déduisent.

2.1. Calcul des déphasages. — Nous poserons

$$J_{n+\frac{1}{2}}(x) = \frac{P_n(x) \sin x - Q_n(x) \cos x}{x^{n+\frac{1}{2}}}$$

$$J_{-n-\frac{1}{2}}(x) = (-1)^n \frac{P_n(x) \cos x + Q_n(x) \sin x}{x^{n+\frac{1}{2}}}$$

avec

$$P_0 = P_1 = 1, \quad P_2 = 3 - x^2, \quad P_3 = 15 - 6x^2 ;$$
$$Q_0 = 0, \quad Q_1 = x, \quad Q_2 = 3x, \quad Q_3 = 15x - x^3,$$

etc... En tenant compte des relations classiques

$$J'_n = J_{n-1} - \frac{n}{x} J_n = - J_{n+1} + \frac{n}{x} J_n,$$

qui entraînent d'ailleurs

$$P'_n = x P_{n-1} - Q_n ; \quad Q'_n = x Q_{n-1} + P_n ; \quad \frac{P_{n+1}}{Q_{n+1}} = (2n+1) \frac{P_n}{Q_n} - x^2 \frac{P_{n-1}}{Q_{n-1}},$$

nous obtenons ainsi

$$\operatorname{tg}(\eta_n + u) = \frac{u^2[P_n(v) \operatorname{tg} v - Q_n(v)] Q_{n-1}(u) - v^2[P_{n-1}(v) \operatorname{tg} v - Q_{n-1}(v)] Q_n(u)}{u^2[P_n(v) \operatorname{tg} v - Q_n(v)] P_{n-1}(u) - v^2[P_{n-1}(v) \operatorname{tg} v - Q_{n-1}(v)] P_n(u)} \tag{2}$$

$$= \frac{[P_n(v) \operatorname{tg} v - Q_n(v)] Q_{n+1}(u) - [P_{n+1}(v) \operatorname{tg} v - Q_{n+1}(v)] Q_n(u)}{[P_n(v) \operatorname{tg} v - Q_n(v)] P_{n+1}(u) - [P_{n+1}(v) \operatorname{tg} v - Q_{n+1}(v)] P_n(u)} \tag{2 bis}$$

où nous avons posé $ka = u$ et $k'a = v$.

Ces relations permettent de calculer, sans trop de difficulté, les déphasages η_n d'ordre élevé dont nous avons besoin. Le calcul pour n petit se fait plus facilement à l'aide de la formule suivante, qui s'en déduit facilement :

$$\operatorname{tg}(\eta_n + u) = \frac{Q_{n-1}(u)}{P_{n-1}(u)} - \frac{u^{2n-1}}{\left(\frac{u}{\varphi}\right)^2 P_{n-1}^2(u) \frac{P_n(\varphi)\operatorname{tg}\varphi - Q_n(\varphi)}{P_{n-1}(\varphi)\operatorname{tg}\varphi - Q_{n-1}(\varphi)} - P_n(u)P_{n-1}(u)}. \quad (3)$$

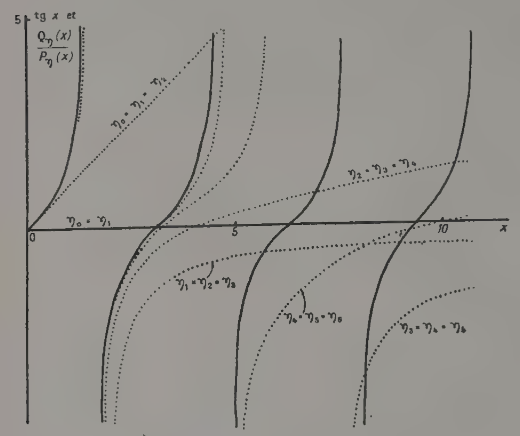


Fig. 2. — Courbes tg x (en trait plein) et $Q_n(x)/P_n(x)$ (en ponctué).

Nous avons calculé ainsi les déphasages pour $a = 2{,}66$ et $k = 0{,}725$ en unités atomiques. Ce sont respectivement les valeurs du rayon de la sphère atomique et du moment des électrons de Fermi dans le cuivre. Les résultats sont portés figures 3 et 4 en fonction de $k'a$.

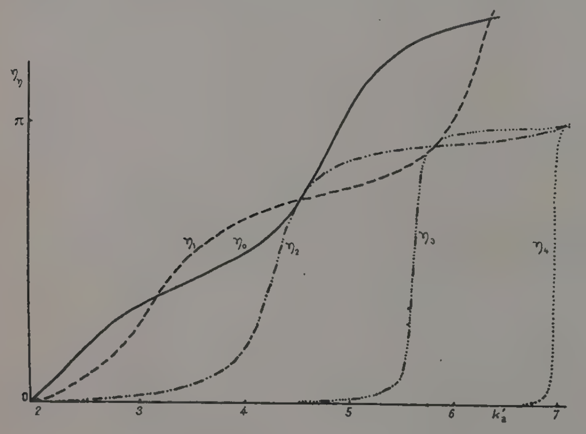


Fig. 3. — Déphasages η_n pour $ka = 1{,}93$ en fonction de k'_a.

On observe une périodicité approchée de certains points singuliers qui facilite la construction des courbes. On note en effet sur les formules (2) et (2 *bis*) que, si $J_{n+\frac{1}{2}}(\varphi) = 0$ c'est-à-dire $P_n(\varphi)\operatorname{tg}\varphi = Q_n(\varphi)$, on a

$$\operatorname{tg}(\eta_{n-1} + u) = \operatorname{tg}(\eta_n + u) = \operatorname{tg}(\eta_{n+1} + u) = \frac{Q_n(u)}{P_n(u)}.$$

On trouve de plus, dans le calcul de

$$\operatorname{tg}(\eta_{n+1} + u) - \operatorname{tg}(\eta_{n-1} + u) ;$$

un facteur $[P_n(\varphi)\operatorname{tg}\varphi - Q_n(\varphi)]^2$ au numérateur seulement, ce qui prouve que les courbes de η_{n-1} et η_{n+1} sont tangentes en ces points singuliers.

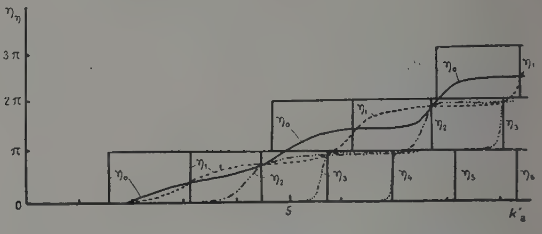


Fig. 4. — Allure générale de η_n $(k'a)$ pour $ka = 1{,}93$et $ka = 0$.

Ces points singuliers s'obtiennent par intersection de réseaux de courbes tg x et $\frac{Q_n(x)}{P_n(x)}$, représentés figure 2. On a ainsi

$\eta_0 = \eta_1$ pour $k'a = 3{,}141_5$ 6,283 9,425, etc.
$\eta_0 = \eta_1 = \eta_2$ pour $k'a = 4{,}393_5$ 7,738 10,904, etc.
$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$ pour $k'a = 5{,}763_5$ 9,105, etc.
$\eta_2 = \eta_3 = \eta_4$ pour $k'a = 7{,}001$ 10,418, etc.
$\eta_3 = \eta_4 = \eta_5$ pour $k'a = 8{,}182_5$, etc.
$\eta_4 = \eta_5 = \eta_6$ pour $k'a \simeq 9{,}3$, etc.

On peut remarquer de plus que $Q_n(x)/P_n(x)$ tend vers tg x par valeurs inférieures quand n tend vers l'infini pour x donné. On en déduit facilement que η_n tend vers un multiple de π dans ces conditions, ce qui permet de tracer le réseau de la figure 4.

Les *marches d'escalier* ainsi obtenues sont évidemment d'autant plus prononcées que ka est petit ; et nous avons également porté figure 4 l'aspect des courbes pour $ka = 0$. Dans ce cas η_n varie brusquement de π pour certaines valeurs du potentiel, pour lesquelles apparaissent, on le sait, un nouvel état lié d'énergie négative et de moment d'orbite n [1]. Les marches observées pour $ka > 0$ préfigurent en quelque sorte les états liés qui vont apparaître pour des valeurs un peu plus fortes du potentiel. On sait en effet que l'expression $\frac{2}{\pi}\eta_n(k)$ donne la valeur de la charge déplacée localement par le potentiel dans les états de moment inférieur ou égal à k du gaz de Fermi [2]. Une variation rapide de η_n avec k' pour k fixé, ou bien avec k pour k_0 fixé, indique donc la présence, dans le gaz de Fermi diffusé, d'une forte augmentation de densité électronique, localisée sur

la perturbation et dans des états d'énergie voisine d'une certaine valeur de (1/2) k^2, fonction de k_0. Ces accumulations de charge, assez bien localisées dans l'espace et les énergies, sont connues d'habitude sous le nom d'*états liés « virtuels »* [3] et donnent lieu à des phénomènes de résonance bien connus dans la diffusion d'un faisceau d'électrons par les atomes d'un gaz [8]. La figure 4 montre que ces états virtuels sont d'autant mieux marqués que n est grand et k_0 fort. Ils sont en fait inexistants pour $n = 0$ et sont aussi mieux marqués pour k faible. Enfin le potentiel choisi est tel que les états liés virtuels de même nombre quantique principal ont à peu près les mêmes énergies : $3p$ et $3d$ sont groupés ; de même $4p$, $4d$ et $4f$, etc.

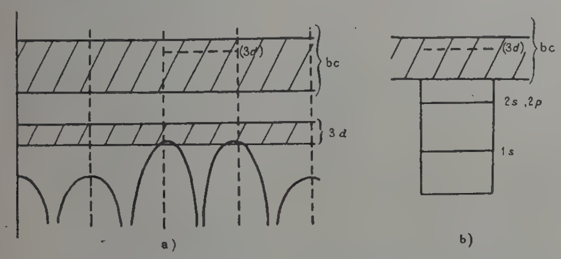


FIG. 5. — États liés virtuels : *a*) dans un réseau périodique perturbé ; *b*) dans un gaz d'électrons libres diffusés par un atome isolé.

2.2. CALCUL DE LA RÉSISTIVITÉ ET DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE. — La *résistivité* d'un gaz de Fermi dont l'énergie maxima est (1/2) k^2, diffusé par une concentration c de centres d'impuretés, est donnée, en unités atomiques, par [4]

$$\Delta\rho = \frac{4\pi c}{k} \sum_{n=0}^{\infty} [(2n+1)\sin^2\eta_n - 2n \sin\eta_n \sin\eta_{n-1} \cos(\eta_n - \eta_{n-1})]. \quad (4)$$

En tenant compte de ce que

$$\sin^2\eta_{n-1} - 2\sin\eta_{n-1}\sin\eta_n\cos(\eta_n - \eta_{n-1}) + \sin^2\eta_n = \sin^2(\eta_{n-1} - \eta_n),$$

on obtient facilement l'expression plus simple

$$\Delta\rho = \frac{4\pi c}{k} \sum_{n=1}^{\infty} n \sin^2(\eta_{n-1} - \eta_n). \quad (5)$$

Si nous nous référons aux courbes donnant η_n, nous pouvons remarquer que les termes de cette série sont de peu d'importance sauf au moment où η_n varie brusquement de π, car sans cela $\eta_{n-1} - \eta_n$ est voisin de 0 ou de π. $\Delta\rho$ doit donc présenter une série de *pics* de plus en plus aigus ; chacun de ces pics se produit quand l'énergie d'un état lié virtuel devient égale à celle du niveau de Fermi ; il peut être considéré comme dû à la résonance des électrons de Fermi avec ces états.

La figure 6 donne, pour $ka = 1{,}93$, la variation de $\Delta\rho$ avec $k'a$ en abscisse. On vérifie à l'aide de la figure 4 que la structure vers $k'a = 200°$ est due à l'état virtuel $2p$; le premier pic net à $k'a = 230°$ est dû aux états $3p$, $3d$; le second pic, à $k'a = 230°$ est dû aux états $4p$, $4d$, $4f$. Il n'y a pas de pic qui corresponde à $1s$ (cf. aussi [3]).

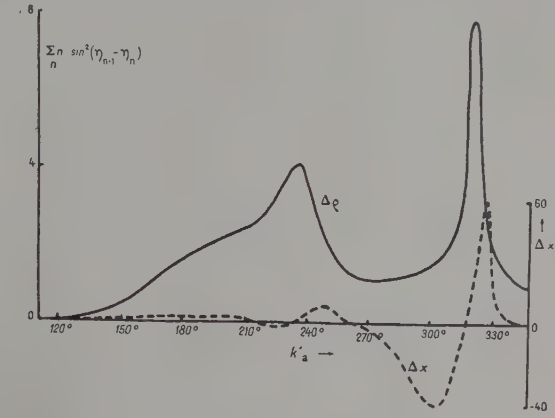


FIG. 6. — Résistivité $\Delta\rho$ et coefficient Δx en fonction de $k'a$, pour $ka = 1{,}93$.

L'augmentation de *pouvoir thermoélectrique* du gaz de Fermi due aux centres diffusants est simplement liée, on le sait, à la valeur de la quantité

$$\Delta x = -k^2 \,(\mathrm{d}\,\mathrm{Log}\,\Delta\rho/\mathrm{d}k^2)$$

au niveau de Fermi [8]. La figure 6 donne les valeurs de Δx calculées par différence finie pour deux valeurs de k voisines du niveau de Fermi ($ka = 1{,}91$ et $1{,}93$). On voit que, pour des perturbations croissantes, Δx prend des valeurs positives faibles, puis présente des oscillations d'amplitude croissante pour les pics de résonance.

Nous utilisons maintenant les résultats des figures 4 et 6 pour l'étude des propriétés électriques des impuretés dissoutes dans les métaux « nobles » (cuivre, argent, or).

3. Impuretés polyvalentes dissoutes dans les métaux nobles.

— On sait que les éléments des trois longues périodes, dissous en substitution dans le cuivre, l'argent ou l'or, y produisent une augmentation de résistivité $\Delta\rho$ qui présente les caractéristiques suivantes [5] :

3.1. $\Delta\rho$ dépend surtout de la différence Z des valences du soluté et du solvant ($Z = 1$ et -1 respectivement pour le zinc et le nickel), peu des périodes.

3.2. $\Delta\rho$ présente pour $Z = 0$ un minimum égal à ou voisin de 0, qui sépare le cas des impuretés polyvalentes ($Z >$ *fig.* 7), où $\Delta\rho$ croît à peu près comme Z^2, de celui des impuretés de transition ($Z < 0$, *fig.* 9), où la variation de $\Delta\rho$ avec Z est

plus irrégulière. Le pouvoir thermoélectrique, faible dans le premier cas, varie jusqu'à de fortes valeurs négatives dans le second.

Les faibles valeurs de $\Delta\rho$ pour $Z = 0$ viennent évidemment de ce qu'une impureté de même valence que le solvant (le cuivre dans l'or, *fig.* 9) s'y substitue facilement sans en modifier beaucoup les fonctions d'onde, à part un changement du nombre de leurs nœuds autour de l'impureté ([4], [6]). C'est ce qui explique aussi que des impuretés de même valence aient des effets équivalents.

Mott a expliqué d'autre part comment, pour $Z > 0$, l'augmentation de la perturbation due à l'impureté fait croître la *résistivité* $\Delta\rho$ proportionnellement à Z^2 [6]. Son calcul se servait du théorème suivant lequel les électrons de conductivité du métal peuvent être traités comme libres et diffusés par le potentiel perturbateur dû à l'impureté [7] ; il utilisait de plus l'approximation de premier ordre de Born, tant pour le calcul de $\Delta\rho$ que pour celui de la perturbation. L'accord quantitatif avec l'expérience n'était pas très bon, et l'un de nous a obtenu récemment un accord bien meilleur en utilisant la formule exacte (4) pour $\Delta\rho$, et en s'assurant que la perturbation choisie déplaçait bien dans le gaz une charge d'écran exactement égale à la différence Z des valences [2]. La forme approchée choisie pour la perturbation était le champ coulombien avec écran $-Zr^{-1}$

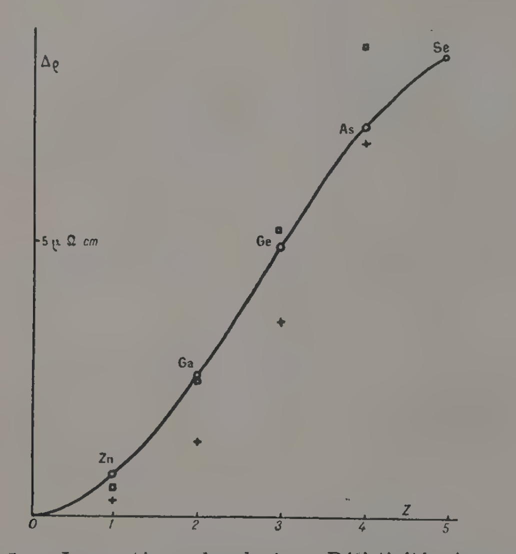


FIG. 7. — Impuretés polyvalentes. Résistivité $\Delta\rho$ en $\mu\Omega$ cm pour $c = 0,01$ en fonction de la différence de valence. Croix : valeurs expérimentales ; courbe et cercle : valeurs calculées ici ; carrés : valeurs calculées par [2].

exp (— const r) ; et il est intéressant de comparer avec ces résultats ceux qu'on obtient avec le puits de potentiel sphérique étudié ici.

La figure 7 retrace donc les valeurs de $\Delta\rho$ calculées au paragraphe précédent, en fonction de la charge q déplacée par la perturbation. Cette charge d'écran est calculée par la relation [2]

$$q = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)\,\eta_n, \tag{6}$$

et doit être égale à la différence Z de valence pour l'impureté considérée : $Z = 1, 2, 3$ et 4 pour le zinc, le gallium, le germanium et l'arsenic respectivement.

La courbe ainsi obtenue est comparée, figure 7, avec les résistivités mesurées pour ces impuretés dans le cuivre [5] et avec les valeurs précédemment calculées. On voit que les valeurs calculées dépendent peu de la forme exacte prise pour le potentiel perturbateur. La même conclusion avait été obtenue pour les potentiels répulsifs relatifs aux lacunes [2].

La variation calculée pour $\Delta\rho$ (Z) est parabolique pour les petites charges, et ce fait est général tant que le potentiel perturbateur a une « forme » indépendante de Z, c'est-à-dire qu'il peut s'écrire $\varphi(r)\chi(Z)$. On sait en effet que, dans l'approximation de Born qui est valable pour les petites perturbations, les déphasages η_n sont proportionnels aux perturbations [1] ; donc, d'après (6), $\chi(Z)$ est proportionnel à Z ; et, d'après (5), où les sinus peuvent être remplacés par les angles, $\Delta\rho$ est proportionnel à Z^2. Le calcul de la courbe de la figure 7 montre cependant que cette relation parabolique n'est déjà plus du tout exacte, dans notre cas, pour $Z = 1$ (¹).

Notre modèle donne d'autre part pour Δx des valeurs positives faibles. La précision du calcul est assez mauvaise, mais le tableau suivant montre que les valeurs de Δx déduites des variations de *pouvoir thermoélectrique* observées [8, 14] ont même signe, même ordre de grandeur et une croissance analogue avec Z.

TABLEAU I

Valeurs de Δx pour les alliages de cuivre.

Δx	Impuretés|Z	0	1	2	3	4
Calculé		(0,5)	petit	< 1	$3 \pm 0,5$	$\simeq 2,5$
	Al, Si	«	»	0,4 à 1	0,4 *	«
Observé	Zn, As.....	«	0,85	«	«	2,0
	Ag, Sn	0,5	»	«	1,6	«

* Cette valeur est un maximum extrapolé à dilution infinie.

Les valeurs ainsi calculées pour Δx sont du même ordre que celles obtenues dans l'appro-

(¹) La faible résistivité observée pour le zinc dans le cuivre ($Z = 1$) demanderait, dans l'approximation d'un gaz d'électrons libres, des déphasages η_n plus forts aux grands n que ceux que nous avons obtenus. Les relations 5 et 6 montrent en effet que $\Delta\rho > 1,01\ \mu\Omega$ cm si $\eta_n = 0$ pour $n > 2$, et $\Delta\rho > 0,258\ \mu\Omega$ cm si $\eta_n = 0$ pour $n > 3$. Dans ce dernier cas, le minimum de $\Delta\rho$ n'est atteint que pour $\eta_2 = 7°\,31'$, alors que nos calculs ont donné $1°\,35'$.

ximation de Born par la méthode de Mott [8]. Elles semblent cependant en un peu meilleur accord avec l'expérience, car la méthode de Mott donnait une valeur indépendante de Z. Les deux méthodes donnent pour Δx une limite non nulle quand Z tend vers 0. On trouve en effet ici, par passage à la limite et en ne tenant compte que de η_0, $\Delta x \to 4 \cos u\,[u \cos u - \sin u]/[2\,u - \sin 2u]$, soit $\Delta x = 0{,}52$ pour $u = ka = 1{,}93$.

4. Impuretés de transition dissoutes dans les métaux nobles. — L'un de nous a montré que des calculs analogues à ceux du paragraphe précédent, avec des potentiels répulsifs, ne sauraient expliquer les variations fortes et irrégulières de $\Delta\rho$ et Δx avec Z présentées par les impuretés de transition ($Z < 0$) et reportées figure 9 [2, 5, 8].

Il est raisonnable d'admettre que ces anomalies sont dues à la présence, dans la bande de conductibilité et au voisinage du niveau de Fermi, d'états liés « virtuels » analogues à ceux décrits au § 2, et de symétrie d. Les couches d des éléments de transition sont en effet moins stables que celles des métaux nobles. Le potentiel de l'impureté doit donc accepter des états liés d d'énergie plus forte que celles de la bande d de la matrice, et ces états liés deviennent « virtuels » par mélange avec les états de la bande de conductibiilté, quand leur énergie tombe dans les limites de cette bande [2] (*fig.* 5 *a*).

On sait d'ailleurs, par des mesures de susceptibilité magnétique par exemple, que les impuretés de transition dont le Z a des valeurs négatives assez fortes ($Z \leqslant -2$) ont des couches d incomplètes [2]. Ceci montre que les états virtuels d des impuretés sont, en partie au moins, inoccupés, donc repoussés au-dessus du niveau de Fermi.

L'étude de ces états liés virtuels est difficile, car il faut évidemment tenir compte du mélange de bandes produit par la perturbation. L'approximation utilisée au § 3 est donc insuffisante ; elle traiterait les électrons de conductibilité comme libres et diffusés par une perturbation répulsive qui, on le sait, ne donne naissance à aucun état lié virtuel [1]. Une approximation plus satisfaisante développerait sans doute les travaux de Wannier, Slater, Adams et Koster [9]. Mais elle serait très compliquée.

On peut alors songer à utiliser les résultats obtenus au § 2, c'est-à-dire étudier les propriétés électriques d'un gaz d'électrons libres diffusés par une perturbation produisant un état lié virtuel 3 d au voisinage du niveau de Fermi (*fig.* 5 *b*). Ce problème présente évidemment des analogies avec celui des impuretés de transition des trois longues séries (Ni, Co, Fe, etc. ; Pd, etc. ; Pt, etc.), qui doivent produire des états liés virtuels respectivement 3d, 4d et 5d près du niveau de Fermi de la matrice.

La figure 6 montre effectivement que, dans ce cas plus simple, le passage d'un état lié virtuel au voisinage du niveau de Fermi produit un maximum de résistivité $\Delta\rho$, et une variation caractéristique de Δx très analogues aux variations de $\Delta\rho$ et Δx avec Z observées pour les impuretés dans le cuivre et l'or.

Nous avons donc reproduit, figure 8, le pic de $\Delta\rho$ dû à l'état 3 d et la variation correspondante [1] de Δx en fonction de la charge q déplacée par l'impureté, donnée par la relation (6).

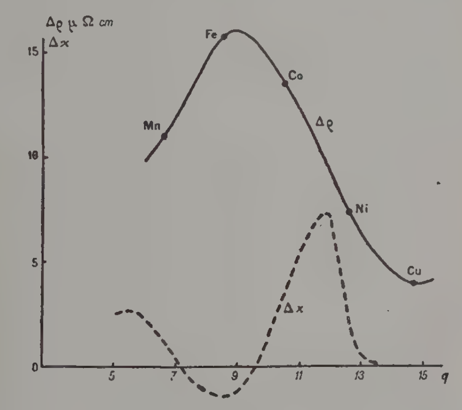


Fig. 8. — Variation de $\Delta\rho$ (en $\mu\Omega$ cm pour $c = 0{,}01$) et Δx calculées, dans la région du pic 3d, en fonction de la charge déplacée q.

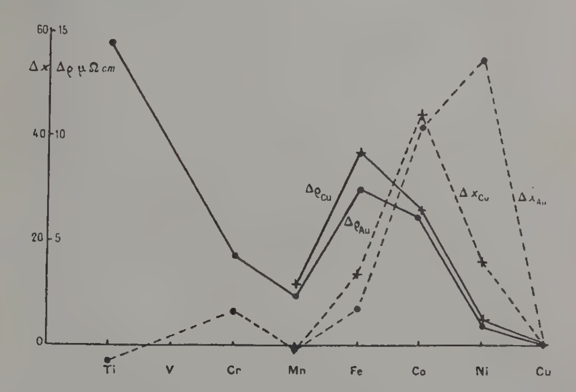


Fig. 9. — Impuretés de transition. Variations observées de $\Delta\rho$ et Δx avec la valence, pour Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti dissous dans le cuivre et l'or (d'après [5]).

Pour faire une comparaison détaillée des figure 8 et 9, il est bon de tenir compte de certaines

[1] Le calcul de Δx est approché. Près de son maximum, nous nous sommes bornés aux termes où figure η_2. En supposant $\eta_3 - \eta_1$ constant, on arrive de la sorte à une formule du type

$$\Delta x = \frac{A}{\dfrac{\alpha}{t} + \beta t}\,\frac{\mathrm{d}\eta_2}{\mathrm{d}(k^2 a^2)},$$

où $t = \mathrm{tg}\,(\eta_2 + \text{const.})$, ce qui nous a donné $\Delta x_{\max} \simeq 7{,}5$ pour $t = (\alpha/\beta)^{1/2}$.

différences entre le modèle que nous avons utilisé et le cas physique où nous l'appliquons.

4.1. Le potentiel choisi (*fig.* 5 *a*) est tel que les états liés virtuels $3p$ et $3d$ ont à peu près les mêmes énergies ; il y a aussi un état virtuel $3s$ très élargi formant une sorte de fond continu. Dans le cas des alliages (*fig.* 5 *b*), seuls les états virtuels d interviennent. Il ne faut donc pas s'attendre à un accord très exact avec les valeurs des pics de $\Delta\rho$ et Δx observées. On s'explique aussi que le minimum de $\Delta\rho$ après le pic, quand l'état virtuel $3d$ a disparu ($q \simeq 15$, *fig.* 8), soit assez fort. Ce minimum correspond évidemment, dans la figure 9, au minimum de $\Delta\rho$ observé pour un métal noble dissous dans un autre (Cu dans Au par exemple), c'est-à-dire à $Z = 0$.

4.2. Les solutions solides contenant du cobalt, du fer, du manganèse ou du chrome [10,11] possèdent un paramagnétisme de Langevin. Suivant la règle de Hund bien connue pour les atomes libres, les couches $3d$ de ces impuretés se vident donc en perdant d'abord des électrons ayant une direction de spin ; les électrons ayant l'autre direction de spin se stabilisent sans doute mutuellement grâce à leurs interactions d'échange. Il faut donc traiter séparément les deux directions de spin : les électrons de conductibilité de la première direction doivent présenter des états liés virtuels d dont l'énergie augmente rapidement avec la différence de valence — Z ; ceux ayant la seconde direction de spin sont probablement peu perturbés par la présence de l'impureté jusqu'à ce que la première moitié de la couche $3d$ soit à peu près vide ($-Z \leqslant 5$).

Si cette interprétation est correcte, *les deux pics observés pour* $\Delta\rho$ (*fig.* 9) (vers le fer et vers le titane) *correspondent au passage successif par le niveau de Fermi des deux états liés virtuels* 3d *des deux directions de spin.* Chacun de ces pics serait approximativement représenté par le pic de $\Delta\rho$ calculé figure 8, à condition de *diviser par deux* les variations de charges déplacées portées en abcisses ; pour un pic donné, seuls seraient pratiquement déplacés les électrons de conductibilité ayant la direction de spin correspondante.

Dans ces conditions, l'accord des figures 8 et 9 est assez satisfaisant : si le minimum de $\Delta\rho$ après le pic correspond au cas du cuivre, le pic de $\Delta\rho$ calculé se place entre le cobalt et le fer, comme le premier pic observé, et sa hauteur est du même ordre que celle observée. Enfin, les Δx observés sont nettement plus forts que ceux calculés ; mais ils présentent des signes et une variation avec Z analogues, étant à peu près proportionnels à la dérivée de $\Delta\rho$ par rapport à la perturbation.

Notons pour finir que l'approximation utilisée ici des « orbitales moléculaires » — tous les électrons soumis à un même potentiel moyen — est la plus simple pour l'étude des propriétés électriques [2]. Pour étudier de façon précise les électrons d, et en particulier l'état d'occupation de la couche d de l'impureté, un autre potentiel, tenant compte de façon différente des corrections de corrélation, serait sans doute préférable [12]. Des structures de bandes différentes doivent correspondre à ces potentiels différents. Ainsi le niveau de Fermi des électrons de conductibilité s ne se trouve pas nécessairement dans les limites d'énergie de la bande s relative au potentiel des électrons d. Si c'est le cas cependant, comme il semble pour le cuivre [13], un état d lié à une impureté ne pourra passer au-dessus du niveau de Fermi qu'en pénétrant dans la bande s. Devenant un état lié virtuel *élargi*, il ne se videra pas brutalement, mais *progressivement* en passant par le niveau de Fermi. Le nombre de trous positifs dans la couche d de l'impureté ne serait donc *pas nécessairement un entier* comme on le suppose généralement.

Manuscrit reçu le 4 juillet 1955.

Note ajoutée à la correction. — Les fortes anomalies de pouvoir thermoélectrique observées pour les éléments de de transition dissous dans l'aluminium (cf. Friedel, *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 561) peuvent être attribuées de même à un état lié virtuel $3d$. La couronne $3d$ commencerait à se vider un peu pour le nickel ; elle serait à moitié vide pour le vanadium ou le titane. Le diamagnétisme des impuretés [2] indiquerait que les deux moitiés de la couronne d, de spins opposés, se vident *en même temps.* Ce comportement différent de celui du cuivre peut venir de ce que l'aluminium a une bande Fermi plus large (12 eV au lieu de 7). L'état lié virtuel $3d$ est donc plus élargi quand il atteint le niveau de Fermi. Sa largeur est sans doute grande vis-à-vis de l'énergie gagnée en alignant les spins, au maximum 5 eV environ, pour une couronne à moitié pleine (cf. Friedel, *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 829). Ces conclusions contredisent l'analyse des composés intermétalliques faites par Raynor. Il serait intéressant de les confirmer par l'étude d'autres cas : composés intermétalliques, solvants di et tétravalents, etc....

BIBLIOGRAPHIE

[1] MOTT (N.F.) et MASSEY (H. S. W.), Atomic Collisions, Oxford, 1949.
[2] FRIEDEL (J.), *Ann. de Phys.*, 1954, **9**, 158 ; *Adv. in Phys.*, 1954, **3**, 446.
[3] SCHIFF (L. I.), *Quantum Mechanics*, New-York, 1949.
[4] HUANG (K.), *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 161.
[5] LINDE (J. O.), *Ann. der Physik*, 1932, **15**, 219.
[6] MOTT (N. F.) et JONES (H.), *Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
[7] TIBBS (S. R.), *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, 1471.
[8] FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 561.
[9] KOSTER (G. F.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1436.
[10] VOGT (E.), *Z. Metallkunde*, 1951, **42**, 155.
[11] WEIL (M. L.), *Thèse* Grenoble, 1941.
[12] JONES (H.), *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 907.
[13] HOWARTH (J. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **22OA**, 513.
[14] DOMENICALI (C. A.) et OTTER (F. A.), *J. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 377.

THÉORIE DE LA DÉCHARGE HAUTE-FRÉQUENCE DANS LES GAZ AUX FAIBLES PRESSIONS DÉTERMINATION DES CONDITIONS D'AMORÇAGE

Par JEAN SALMON,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France.

Sommaire. — Après avoir rappelé les conclusions d'un précédent article sur le sujet, nous montrons le rôle prépondérant joué par l'émission secondaire des parois dans ce type de décharge. Nous en déduisons les conditions d'amorçage et nous terminons en comparant les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

1. Introduction. — Dans un précédent article [1], nous avons effectué le calcul de la fonction de distribution des électrons présents au sein du gaz et soumis à l'action d'un champ haute fréquence, d'amplitude constante et de direction fixe :

$$E_1 = E \cos \omega t \quad \omega = 2 \pi F, \tag{1}$$

E amplitude du champ exprimée en volts par centimètre ; F fréquence en cycles par seconde.

Du résultat obtenu nous retiendrons que la fonction de distribution $f\left(t, \vec{r}, \vec{c}\right)$ est en première approximation de la forme

$$f\left(t, \vec{r}, \vec{c}\right) = n\left(\vec{r}, t\right) F_0(c), \tag{2}$$

$F_0(c)$ est une fonction de distribution des vitesses Maxwellienne

$$F(c) = \left[\frac{m}{2\pi KT}\right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \tag{3}$$

(m masse de l'électron, K constante de Boltzmann). La température étant donnée par la formule

$$K T = \frac{e E}{2\pi F \sqrt{2}} \left(\frac{\lambda}{3\rho}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{N_1^2 \lambda^2}{4\pi^2 F^2}\right)}}, \tag{4}$$

e charge de l'électron, λ et ρ constantes liées à la nature du gaz, N_1 nombre de molécules du gaz par cm³.

La densité électronique n est solution de l'équation

$$D \Delta n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \tag{5}$$

dans laquelle D représente le coefficient de diffusion des électrons dans le gaz et G le nombre d'électrons nouveaux produits au sein du gaz par unité de temps et de volume.

Nous supposerons en outre que le tube à décharge est de forme cylindrique. Les électrodes peuvent être à l'intérieur (*fig.* 1 *a*) ou à l'extérieur (*fig.* 1 *b*) du tube mais de toute manière on considérera que la tension haute fréquence qui leur est appliquée produit un champ de direction fixe parallèle à l'axe du tube et d'amplitude uniforme en tout point intérieur à ce dernier.

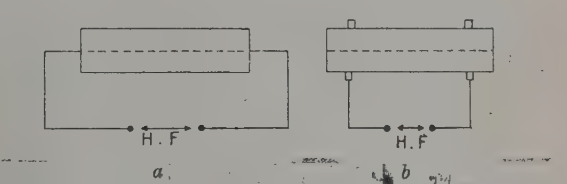


FIG. 1. — Tube à décharge. Disposition des électrodes.

2. Amorçage de la décharge. — Au moment de l'application de la tension haute fréquence il y a toujours au sein du gaz quelques électrons libres dont l'énergie cinétique va brusquement croître sous l'action du champ et qui pourront alors produire de nouveaux électrons soit par ionisation des molécules du gaz, soit par émission secondaire des parois. Si cette production est assez intense pour compenser les pertes par diffusion et recombinaison, la densité électronique n va croître provoquant l'apparition de la décharge et la formation d'un plasma ionisé au sein duquel n prend alors une valeur d'équilibre.

Pour obtenir les conditions d'amorçage, il faut chercher la plus petite valeur de l'amplitude du champ pour laquelle l'équation [5] possède une solution compatible avec les conditions aux limites et correspondant à une densité électronique croissant avec le temps.

Aux pressions supérieures à 50 μHg, l'ionisation des molécules est considérée comme seule responsable de la production de nouveaux électrons. Le terme G est alors de la forme

$$G = \alpha' n, \tag{6}$$

α' dépendant de l'amplitude et de la fréquence du champ d'une part, de la pression, de la température et de la nature du gaz d'autre part.

On considère les parois comme parfaitement

absorbantes, ce qui impose la condition $n = 0$ sur celles-ci et on montre que l'équation (5) ne possède de solution convenable que s'il existe une certaine relation entre α' et D, relation d'où l'on tire la valeur de l'amplitude du champ nécessaire à l'amorçage. Étant donné la nature du processus de multiplication envisagé, cette amplitude E_a dépend étroitement de la pression P_1. Or, dans le domaine de pressions que nous considérons [$P_1 < 50\ \mu$Hg), l'expérience montre que la tension d'amorçage est indépendante de P_1 ce qui infirme la théorie précédente. Nous expliquerons ce fait en admettant que l'ionisation joue un rôle accessoire et en attribuant à l'émission secondaire des parois la responsabilité de l'apport de la presque totalité des nouveaux électrons ce qui revient à considérer α' comme faible et à modifier totalement les conditions aux limites pour tenir compte du rôle essentiel joué par l'émission secondaire. Telles sont les idées qui servent de base à la théorie que nous édifions.

3. **Libre parcours moyen des électrons dans le gaz.** — Nous avons limité supérieurement le domaine des pressions dites faibles à la valeur 50 μHg. Il convient maintenant de la limiter inférieurement. En effet, lorsque le libre parcours moyen d'un électron secondaire émis le plus souvent avec une vitesse faible (2 à 4 volts) devient supérieur aux dimensions de l'enceinte, cet électron a les plus fortes chances de retomber sur la paroi du tube avant d'avoir effectué une collision avec une molécule du gaz. L'énergie cinétique moyenne des électrons et partant les conditions d'amorçage deviennent alors indépendantes de la nature du gaz. La formule (4) n'est plus valable et une théorie très particulière doit être établie. Cette éventualité se produit lorsque la pression devient inférieure à une certaine valeur P_0 (usuellement de l'ordre de 5 μHg). Par contre, lorsque la pression P_1 est comprise entre P_0 et 50 μHg, un électron secondaire effectue avant de retomber sur la paroi les quelques chocs contre les molécules du gaz qui lui permettent d'acquérir l'énergie cinétique moyenne correspondant à la température électronique déduite de la formule (4).

4. **Émission secondaire des isolants.** — Frappé par un faisceau d'électrons primaires les isolants comme d'ailleurs les conducteurs émettent des électrons secondaires. Le rapport entre le nombre total d'électrons secondaires émis et le nombre d'électrons primaires qui frappent en un temps dt un élément de surface ds est appelé rendement d'émission secondaire et sera désigné par δ. C'est une quantité qui dépend de la nature de la substance, de l'énergie eV des électrons primaires et de leur angle d'incidence θ_1. La connaissance de la fonction de distribution f des électrons permet de calculer la probabilité P que possède un électron de frapper un élément de surface dS avec une vitesse c et une incidence θ_1. On peut donc définir un rendement moyen d'émission secondaire δ au moyen de l'intégrale

$$\bar{\delta} = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} P\ (c_1\theta_1)\ \partial(c_1\theta_1)\ dc\ d\theta_1 \tag{7}$$

Dans une récente lettre à l'éditeur [2], nous avons) donné l'expression de $\bar{\delta}$ correspondant au cas d'une distribution des vitesses maxwelliennes et d'une variation de δ en fonction de c et θ_1 donnée par une formule semi-empirique du type

$$\bar{\delta} = aV^{\alpha}\ e^{-bv}\ g(\theta_1) \tag{8}$$

avec

$$\frac{1}{2} mc^2 = eV, \tag{9}$$

V_e désignant la température électronique exprimée en volts au moyen de la relation

$$KT = eV_e, \tag{10}$$

il vient

$$\bar{\delta} = \frac{a\ V_e\ \Gamma\ \alpha + 2}{(1 + b\ V_e)^{\alpha + 2}} \left[\int_0^{\pi/2} 2 g(\theta_1) \sin\theta_1 \cos\theta_1\, d\theta_1\right] \tag{11}$$

Dans le cas du pyrex la connaissance des coefficients a, b, α et de la fonction $g(\theta)$ menait au résultat suivant :

$$\bar{\delta} = \frac{[1 + 0{,}0014\, V_e]^{2{,}563}}{0{,}217\, V_e^{0{,}563}}, \tag{12}$$

On voit que $\bar{\delta}$ ne dépend plus dans ces hypothèses que de la nature de la substance et de la température des électrons.

5. **Conditions d'amorçage de la décharge.** — Si l'on suppose que l'amplitude du champ haute fréquence est uniforme à l'intérieur du tube à décharge, la température des électrons l'est également et, par conséquent, le rendement moyen d'émission secondaire est le même sur toute l'étendue de la surface interne du tube. Il s'ensuit que la décharge s'amorcera dès que ce rendement moyen d'émission secondaire sera voisin de l'unité. En effet il n'y a plus alors de pertes d'électrons sur les parois et la production d'électrons nouveaux par ionisation, si faible soit-elle, ne peut qu'entraîner un accroissement de la densité électronique.

Nous prendrons comme condition d'amorçage.

$$\bar{\delta} = 1.$$

Soit Ve_1 la plus faible valeur de Ve pour laquelle $\bar{\delta}$ est égal à l'unité, il lui correspond une certaine température des électrons T_a à laquelle on associe la valeur théorique de l'amplitude du champ haute fréquence E_{aT}. Il vient, d'après (4) et (10).

$$eV_e = K\ T_a = \frac{e\ E_{aT}}{2\pi\ F} \left(\frac{\lambda}{6\rho}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{N_1^2 \lambda^2}{4\pi^2 F^2}}} \tag{13}$$

d'où l'on tire l'expression de E_{aT}.

$$E_{aT} = 2\pi\, F\, V_{e1} \sqrt{\left(\frac{6\rho}{\lambda}\right)\left(1 + \frac{N_1^2\,\lambda^2}{4\pi^2 F^2}\right)} \tag{14}$$

Avec

$$N_1 = 3{,}55 \times 10^{13}\, P_1 \frac{273{,}15}{T_1} \tag{15}$$

λ est exprimé en cm³/s ρ en cm/s, P_1 en µHg et T_1 est la température absolue du gaz).

Pour des fréquences assez élevées et des pressions assez faibles, on a

$$\frac{N_1^2\,\lambda^2}{4\pi^2\, F^2} \ll 1 \tag{16}$$

(14) prend alors la forme

$$E_{aT} = 2\,\pi\, F\, Ve_1 \left(\frac{6\rho}{\lambda}\right)^{1/2}. \tag{17}$$

On en tire la loi suivante :

Pour des fréquences très élevées et des pressions très faibles, la tension d'amorçage est proportionnelle à la fréquence et indépendante de la pression.

Dans le cas d'un tube de pyrex contenant de l'hydrogène Ve_1, ρ et λ sont connus.

$\rho = 0{,}81 \times 10^{-24}$ cm/s, $\lambda = 7{,}7\ 10^{-8}$ cm³/s, $Ve_1 = 16{,}7\ V$

Les expressions 14 et 17 deviennent

$$E_{aT} = 0{,}84\, F \sqrt{1 + 0{,}19 \frac{P_1^2}{F^2}} \tag{18}$$

et

$$E_{aT} = 0{,}84\, F \quad \text{pour} \quad 0{,}19 \frac{P_1^2}{F^2} \ll 1. \tag{19}$$

E_{aT} étant exprimé en volt par cm.

6. **Combinaison avec l'expérience.** — *a*) Sur la figure 2 sont représentées en traits pleins

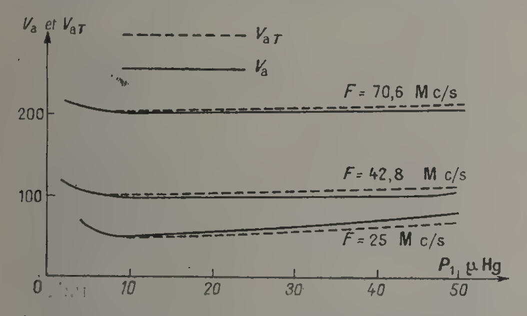


Fig. 2. — Variations de la tension d'amorçage en fonction de la pression dans l'hydrogène.

trois courbes donnant l'amplitude de la tension d'amorçage V_a en fonction de la pression P_1 et correspondant aux fréquences 25, 42 et 70,6 Mc/s. Ces courbes traduisent les résultats d'expériences effectuées par Mlle Chenot [3]. Les tubes sont remplis d'hydrogène et ont pour longueur 6,1 cm dans les deux premiers cas et 10 cm dans le dernier. La pression ne dépasse pas 50 µHg. En pointillé sont tracées les courbes théoriques obtenues à partir de la formule (14). Comme on ignore les propriétés du verre utilisé du point de vue émission secondaire, Ve_1 n'est pas connu. Aussi nous écrirons (14) sous la forme

$$V_{aT} = K_1\, F \sqrt{1 + \frac{0{,}19\, P_1^2}{F^2}} \tag{20}$$

c'est-à-dire très sensiblement

$$V_{aT} = K_1\, F. \tag{21}$$

On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant, la tension d'amorçage étant à peu près indépendante de la pression pour les deux fréquences les plus élevées.

Par contre, pour les pressions inférieures à 5 µHg, on distingue une légère augmentation de la tension d'amorçage à mesure que la pression diminue. Ce faible écart entre les valeurs de la tension d'amorçage pour la zone 1 à 5 µHg et la zone 5 à 50 µHg ne correspond pas à la théorie mais s'interprète facilement en remarquant qu'au voisinage de 5 µHg le libre parcours moyen des électrons secondaires émis par la paroi devient voisin des dimensions du tube et, partant, l'une des hypothèses essentielles de la présente théorie n'est plus valable.

D'autre part, Gill et Von Engel [4] ont mesuré toujours dans l'hydrogène les valeurs de l'amplitude du champ à l'amorçage E_a, la pression variant entre 1 et 8 µHg. Ces auteurs constatent également une très légère variation d'une extrémité à l'autre de l'intervalle.

De plus, Gill et Von Engel ont étudié les variations de E_a en fonction de la fréquence dans un tube de pyrex de 3,3 cm de diamètre et 6,6 cm de longueur. Comme la nature du verre est connue, il est possible de calculer complètement la valeur théorique du champ à l'amorçage E_{aT} au moyen de la formule (18). Adoptant comme valeur de la pression 8 µHg (afin de se trouver dans la zone 5 : — 50 µHg à l'intérieur de laquelle nos hypothèses sur le libre parcours moyen des électrons sont valables), nous avons tracé sur la figure 3 [1], les courbes $E_a = f(F)$ et $E_{aT} = f(F)$ représentant les variations en fonction de la fréquence des amplitudes des champs à l'amorçage obtenues d'une part de manière théorique et d'autre part de manière expérimentale. L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant dès que la fréquence dépasse 30 Mc/s. Pour les fréquences inférieures à 24 Mc/s se produit un phénomène de coupure qui peut s'expliquer ainsi. Lorsque la fréquence diminue le temps qui sépare deux collisions élas-

[1] La valeur de E_a pour 96,5 Mc/s est tirée non des travaux de Gill et Von Engel mais de nos propres mesures de la tension d'amorçage dans une source de protons H. F. dont l'enveloppe était en pyrex, la pression variant entre 5 et 20 µHg sans, bien entendu, que la tension d'amorçage varie.

tiques d'un électron avec une molécule peut devenir inférieur à la période du champ haute fréquence. L'accroissement d'énergie cinétique entre deux chocs diminue et le nombre de collisions nécessaire pour qu'un électron acquière une énergie cinétique aussi grande que pour une fréquence plus élevée doit augmenter. Dans un tube de très grandes dimensions vis-à-vis du libre parcours moyen un électron peut effectuer un grand nombre de chocs avec des molécules sans risquer de heurter la paroi. Par contre, dans le présent cas où le libre parcours moyen n'est pas très petit devant les dimensions du tube, si le gain d'énergie entre collisions avec des molécules a suffisamment diminué avec la fréquence, un électron a de fortes chances de heurter la paroi avant que son énergie cinétique soit suffisante pour lui permettre d'arracher en moyenne un électron secondaire. La température électronique déduite de nos précédentes formules et calculée comme si le milieu était indéfini ne correspond donc plus à la température réelle lorsque la fréquence est trop basse. Il résulte de ceci que la tension d'amorçage doit croître énormément tandis que la fréquence de coupure doit diminuer lorsque l'on augmente la pression et les dimensions du tube. L'expérience confirme ces conclusions.

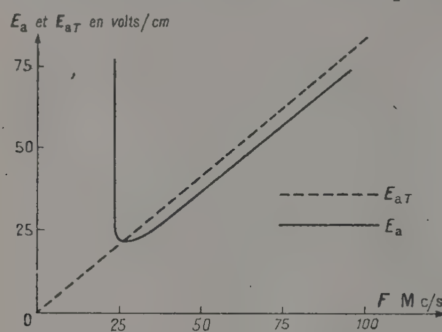


Fig. 3. — Variations de l'amplitude du champ à l'amorçage en fonction de la fréquence dans l'hydrogène.

c) Hale [5] a mesuré les potentiels d'amorçage dans l'argon à la pression de 30 μHg pour des fréquences allant de 10 à 50 Mc/s. Le tube est en pyrex. Les électrodes sont collées sur la paroi extérieure du tube et distantes de 5 cm. λ et ρ valent respectivement $7{,}8 \times 10^{-8}$ cm³/s et $1{,}35 \times 10^{-24}$ cm/s. On peut donc calculer E_{aT} à l'aide de la formule 6.3 ce qui donne en exprimant le champ en V/cm et la fréquence en Mc/s

$$E_{aT} = 1{,}06\, F \sqrt{1 + \frac{171}{F^2}} \tag{22}$$

Sur la figure 4, on a tracé en pointillé la courbe $E_{aT} = f(F)$ et, en traits pleins, la courbe $E_a = f(F)$, les valeurs de E_a étant déduites des valeurs expérimentales de la tension d'amorçage V_a au moyen de la relation

$$V_a = 5\, E_a$$

puisque l'écartement des électrodes est de 5 cm.

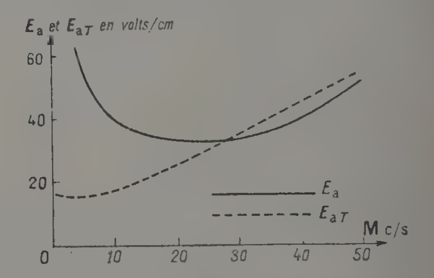


Fig. 4. — Variation de l'amplitude du champ à l'amorçage en fonction de la fréquence dans l'argon.

On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant pour les fréquences supérieures à 20 Mc/s. Au-dessous de cette valeur apparaît le phénomène de coupure. On remarquera que pour les fréquences les plus élevées les courbes deviennent sensiblement des droites. Les valeurs théoriques sont d'environ 10 % supérieures aux valeurs expérimentales ce qui peut s'expliquer ainsi : la théorie ne tient compte que d'une seule source de multiplications des électrons à savoir l'émission secondaire des parois alors qu'il subsiste toujours une légère ionisation qui tend à favoriser l'amorçage.

7. **Conclusion.** — La présente théorie permet d'expliquer les variations de la tension d'amorçage en fonction de la pression et de la fréquence dans le domaine : 5 à 50 μHg. Si la limite supérieure est indépendante des dimensions du tube, par contre la limite inférieure est étroitement liée à celles-ci par le jeu du libre parcours moyen. La théorie n'est plus valable dès qu'un électron secondaire émis par la paroi a les plus fortes chances de traverser le tube sans effectuer de collisions avec les molécules du gaz. Le calcul de la température électronique doit être alors entrepris sur des bases tout à fait différentes.

Manuscrit reçu le 28 mai 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Salmon (J.), *J. physique Rad.*, 1955, **16**, 210.
[2] Salmon (J.), *J. physique Rad.*, 1954, **15**, 190.
[3] Chenot (M.), *Ann. phys.*, 1948, **3**, 277, Paris.
[4] Gill et Von Engel, *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **192** A, 446.
[5] Hale, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1048.

CONTOUR DES RAIES D'ARC DU SODIUM ÉLARGIES PAR L'EFFET STARK INTERMOLÉCULAIRE

Par S. WENIGER, et Mme R. HERMAN,
Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue. Observatoire de Meudon.

Sommaire. — Les profils des raies d'arc du sodium et des raies de Balmer émises dans une décharge condensée par un mélange de vapeur de sodium et d'hydrogène sont mesurés par photographie. Les champs intermoléculaires responsables de l'élargissement des raies de ces deux spectres sont dans un rapport de 1/2. On discute les causes possibles de ce désaccord entre la théorie et l'expérience. La comparaison entre les contours calculé et observé permet de déterminer les valeurs approchées des constantes Stark pour les raies qui n'avaient pas été étudiées dans un champ uniforme.

1. Rappel des données théoriques. — On sait, depuis Stark, que lorsqu'un atome excité est placé dans un champ électrique uniforme, la raie spectrale émise est décomposée en un certain nombre de composantes parallèles et perpendiculaires aux lignes de force. Le champ électrique d'un plasma gazeux est dû à ses ions et électrons. Il peut être assimilé à un champ homogène pouvant varier en direction et en intensité en raison des fluctuations dans le plasma gazeux. Tous ces déplacements élémentaires entraînent un élargissement de la raie. Holtsmark [1] a donné les expressions de la probabilité d'existence d'un champ F dans le cas de perturbations par des ions, des dipôles ou des quadrupôles. Soient $F_n = 2{,}61\, eN^{2/3}$ le champ dit « normal » et $\beta = F/F_n$ le champ réduit. (N est la concentration des ions de charge e).

La probabilité $P(\beta)\, d\beta$ pour un champ réduit, compris entre β et $\beta + d\beta$ est :

$$P(\beta) = \frac{4}{3\pi}\beta^2[1 - 0{,}4628\,\beta^2 + 0{,}1227\,\beta^4 - 0{,}02325\,\beta^6 + \ldots]. \quad (1)$$

Cette approximation est valable pour les champs faibles. Pour les champs intenses on a l'approximation :

$$P(\beta) = \frac{1{,}496}{\beta^{5/2}}\left[1 + \frac{5{,}106}{\beta^{3/2}} + \frac{14{,}43}{\beta^3} + \ldots\right]. \quad (2)$$

Pour tracer le contour théorique d'une raie uniquement élargie par l'effet Stark, on procède de la façon suivante : on calcule d'abord, pour chaque composante k, la valeur du déplacement $\Delta\nu$ en cm^{-1} en fonction du champ F, d'après la formule :

$$\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3 = \pm a\beta F_n - b\beta^2 F_n^2 \pm c\beta^3 F_n^3. \quad (3)$$

Les coefficients b et c peuvent être négligés dans le cas d'un effet Stark linéaire et pour F pas trop élevé. Dans l'intervalle spectral compris entre ν et $\nu + \Delta\nu$, l'intensité

$$\mathcal{J}(\nu)d\nu = \sum_k I_k\, P(\beta)\, d\beta \quad (4)$$

où I_k est l'intensité d'une composante, supposée constante.

La comparaison entre les profils théorique et expérimental de la raie H_β, par exemple, montre un désaccord au voisinage du centre de la raie élargie. Pour l'atténuer, on peut faire intervenir l'effet de l'élargissement par choc électronique. Cet effet a été traité par Lorentz [2], Weisskopf [3] et Lindholm [4]. Ce dernier donne l'expression suivante de l'intensité $I(\lambda)$:

$$I(\lambda) = \frac{\text{constante}}{[(\Delta\lambda + \Delta\lambda_m)^2 + \Delta\lambda_n^2]} \quad (5)$$

où $\Delta\lambda_m$ caractérise le déplacement asymétrique et $\Delta\lambda_n$ la demi-largeur. Pour pouvoir évaluer $\Delta\lambda_m$ et $\Delta\lambda_n$, il faut connaître la température et la concentration électroniques du plasma.

TEMPÉRATURE DU PLASMA. ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE. *a) Intensités.* — Les atomes en équilibre thermodynamique, à la température absolue T, sont répartis sur les divers niveaux électroniques suivant la loi de Boltzmann :

$$N_m = N g_m e^{-E_m/kT} \Big/ \sum_i g_i e^{-E_i/kT}, \quad (6)$$

N_m étant le nombre d'atomes par unité de volume au niveau m, de poids statistique g_m et d'énergie E_m et N, le nombre total d'atomes.

L'intensité du rayonnement émis $\mathcal{J}(m, n)$ est donnée par la relation

$$\mathcal{J}(m, n) = A_{mn} h\nu N_m = A_{mn} h\nu N g_m e^{-E_m/kT} \Big/ \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (7)$$

où A_{mn} est la probabilité de transition spontanée. Le rapport d'intensité de deux raies est ainsi

$$\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_2 = (A_1 g_1 \lambda_2 / A_2 g_2 \lambda_1) . e^{-(E_1 - E_2)/kT}. \quad (8)$$

Les valeurs de $\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_2$ sont fournies par l'expérience. La probabilité de transitions spontanées A_{mn} du niveau supérieur m vers le niveau inférieur n est donnée par la relation :

$$A_{mn} = 2{,}02 . 10^{18} . S/g_m \lambda^3. \quad (9)$$

où

$$S = S_0 \sigma^2 . s / \Sigma s. \quad (10)$$

Goldberg [5] a donné des tableaux de valeurs de $\log \frac{\Sigma s}{s}$ et de S_0 dans le cas du couplage LS. Les valeurs de σ^2 sont déduites du travail de Bates et Damgaard [6].

b) *Concentration électronique.* — Dans le cas d'un équilibre thermodynamique, on peut déterminer les concentrations en atomes neutres N_0, en ions N_1 et en électrons N_e, pour une température T et une pression p données, à l'aide de la relation de Saha :

$$\log \frac{N_1 N_e}{N_0} \simeq \log \frac{N_e^2}{N_0} = -\frac{5040}{T} V_1 + 3/2 \log T + 15,38 \quad (11)$$

$$p = (N_0 + 2\, N_e) . kT$$

où V_1 est le potentiel d'ionisation de l'atome.

Connaissant la température et la concentration électroniques, on peut déterminer la demi-largeur $\Delta\lambda_n$ et le déplacement asymétrique $\Delta\lambda_m$. On sait, en effet, que

$$\Delta\lambda_{n(\mathring{A})} = \gamma \lambda_0^2 / 2\pi c \; ; \quad \Delta\lambda_{m(\mathring{A})} = \beta \lambda_0^2 / 2\pi c \quad (12)$$

où

$$\gamma_{(\text{sec}^{-1})} = 38,8\, C^{2/3}\, v^{1/3}\, N_e$$
$$\beta_{(\text{sec}^{-1})} = 33,4\, C^{2/3}\, v_m^{1/3}\, N_e. \quad (13)$$

Ici v_m est la vitesse moyenne des électrons et C la constante de déplacement Stark quadratique de la raie. On peut ainsi calculer, à l'aide de la relation (5), le contour d'une raie élargie par choc électronique. Pour tenir compte de l'action simultanée des ions et des électrons sur l'atome émetteur, on déplace le profil électronique parallèlement à l'axe des longueurs d'onde d'une quantité $\Delta\lambda$ = constante. βF_n et on multiplie son intensité par $P(\beta)$. Il suffit ensuite d'ajouter, pour chaque longueur d'onde λ, les intensités provenant des profils des diverses composantes pour obtenir le profil final.

Nous avons utilisé ces données théoriques pour comparer les contours des raies d'hydrogène (Balmer) aux contours des raies de sodium, les deux spectres étant émis simultanément dans une décharge condensée.

2. **Données expérimentales.** — *a*) Dispositif expérimental. — Il est illustré par la figure 1.

Le ballon à décharge A, en pyrex, d'une contenance de deux litres, était muni d'un rodage conique B, supportant les électrodes en cuivre E_1 et E_2. Une petite quantité de sodium ou de soude caustique était déposée sur l'électrode inférieure E_1. L'emploi d'un rodage permettait un nettoyage fréquent du ballon et l'accès facile aux électrodes. Le ballon était vidé sommairement à l'aide d'une pompe à palette et rempli ensuite avec de l'hydrogène commercial sous une pression de 60 cm de mercure, inférieure à la pression atmosphérique. On évitait ainsi une surpression qui aurait pour

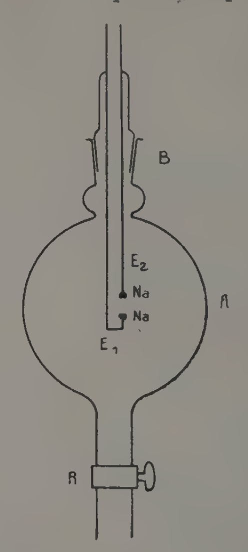


Fig. 1. — Schéma du ballon à décharge.

conséquence de déboucher le rôdage B. Le robinet R était alors fermé et le ballon séparé de la canalisation à vide.

Pour observer l'émission, on faisait éclater une étincelle condensée sous une tension de 2 000 volts, 50 Hertz, à l'aide d'une capacité de 0,03 μF placée aux bornes du transformateur.

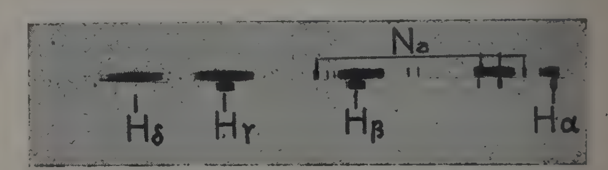


Fig. 2. — Spectre d'émission d'un mélange d'hydrogène et de vapeurs de sodium.

Dans ces conditions, le spectre (illustré par la reproduction de la figure 2) contient les raies de Balmer de l'hydrogène et les doublets de NaI, élargis par le champ intermoléculaire.

Les contours des raies ont été mesurés par photographie. La gradation de la plaque a été faite à l'aide d'une lampe étalon secondaire à filament de tungstène dont on contrôlait le courant à l'aide d'un pont Ribaud. Les spectres d'étalonnage et le spectre de raies ont été enregistrés au microphotomètre Vassy.

b) Mesure indirecte de F_n et de la concentration électronique. — On peut les évaluer à partir des raies d'hydrogène qui ont été étudiées

théoriquement. Pour cela, on peut utiliser deux méthodes : l'une consiste à mesurer le déplacement de la limite de la série de Balmer et l'autre, à comparer le contour expérimental d'une raie donnée au contour calculé. Dans la première méthode, on utilise le nombre quantique m de la dernière raie de Balmer observable. Il est lié à la concentration électronique N_e par la relation d'Inglis et Teller [7] :

$$\log N_e = 23{,}26 - 7{,}5 \log m \qquad (14)$$
$$F_n = 2{,}61\ e\ N_e^{\ 2/3}.$$

Dans le cas de champs très élevés, il est préférable d'utiliser la relation [8]

$$F_n = e\ (1/2\ m^2 - 1/2\ (m+1)^2)/3\ m^2 a_2 \qquad (15)$$

où $a_0 = 0{,}53 \times 10^{-8}$ cm (rayon de la première orbite de Bohr).

La seconde méthode est plus difficile à mettre en œuvre. Le résultat obtenu dépend dans une certaine mesure de la théorie de l'élargissement adoptée. Si l'on utilise la théorie de Holstmark, il suffit de construire une courbe à l'échelle logarithmique, de la demi-largeur (log $\Delta\lambda$) en fonction de la concentration électronique (log N_e). La droite obtenue permet l'estimation de N_e à partir de la demi-largeur mesurée. Si l'on corrige les contours calculés en faisant intervenir les collisions électroniques, on obtient des valeurs de N_e inférieures d'environ 10 pour 100.

c) Résultats. — Sur nos spectres la dernière raie observée est H_δ. Suivant la formule (14), le champ interionique est $1{,}5.10^5$ V/cm. La relation (15) fournit la valeur $1{,}7.10^5$ V/cm. La mesure de la demi-largeur, suivant la seconde méthode, donne $1{,}2.10^5$ V/cm. Si l'on applique la seconde méthode et si l'on cherche un contour Holtsmark tel que la répartition d'intensité dans les ailes coïncide avec la répartition observée, comme il est indiqué sur la figure 3, on trouve la valeur $F_n = 2.10^5$ V/cm.

Si l'on tient compte de l'effet des électrons (théorie de Lindholm), on obtient un bon accord entre le profil calculé et le profil observé pour une température de 15 000° K ; la concentration électronique est alors de $1{,}3.10^{17}$ par cm³ ($F_n = 10^5$ V/cm).

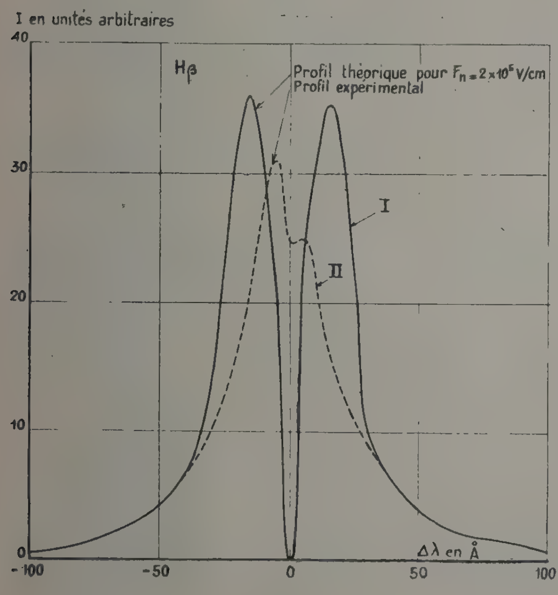


Fig. 3.

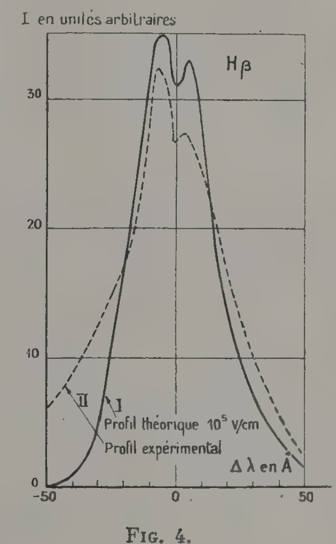


Fig. 4.

La figure 4 permet de comparer le contour ainsi calculé au contour expérimental. Dans le tracé du profil théorique, on a tenu compte de l'effet de la largeur de la fente du spectrographe.

d) Spectre de NaI. — *Emploi de la concentration électronique déduite du spectre de l'hydrogène: Doublet* $3\,^2P^0$-$5\,^2D$. — Ayant déterminé expérimentalement la concentration électronique et le champ normal à partir du spectre de H($F_n = 10^5$ V/cm), nous les avons tout d'abord utilisés pour calculer le contour du doublet $3\,^2P^0$-$5\,^2D$ (4 979 — 4 983 Å) de NaI. Dans ce but, nous avons calculé le profil théorique pour chaque raie du doublet ; nous avons admis les valeurs données par Poirot [9] pour les déplacements dans un champ uniforme. Dans la théorie de Holtsmark, pour un effet Stark quadratique, qui s'applique aux raies de NaI, l'intensité $\mathcal{J}(\lambda)\,d\lambda$ dans l'intervalle spectral compris entre λ et $\lambda + d\lambda$, est proportionnelle à $P(\beta)/\beta$. Les intensités relatives aux deux composantes ont été additionnées pour donner le contour final que l'on a comparé au contour expérimental.

La courbe I de la figure 5 correspondant au contour Holtsmark du doublet, présente un seul maximum, contrairement au contour expérimental qui en possède deux.

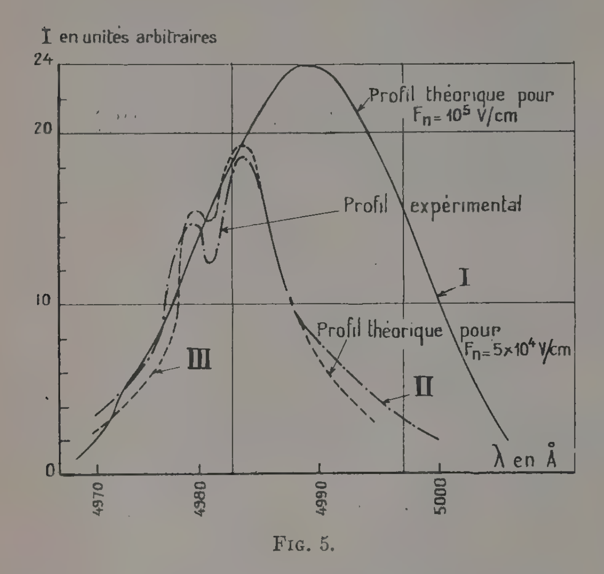


Fig. 5.

Si l'on fait intervenir l'effet de chocs électroniques, on obtient sensiblement le même résultat. On constate ainsi que le champ de 10^5 V/cm déduit des raies H est trop important et ne peut être appliqué au spectre de NaI. Nous avons donc cherché pour les raies de NaI, un champ différent susceptible de mieux représenter les observations dans le cas du doublet.

Après quelques essais nous avons admis F_n (Na) $= 5.10^4$ V/cm et une température électronique de 12 000° K qui reproduisent convenablement le contour expérimental (courbe III de la figure 5). Dans le calcul on a tenu compte des chocs électroniques et de la largeur de la fente du spectrographe (courbe II de la même figure).

Autres doublets : $3\,^2P^0$-$4\,^2D$ (5 682-5 688 Å). — Les constantes ont été empruntées à Takamine [10]. Le calcul a été conduit de la même façon que précédemment.

Pour ce doublet, comme pour les suivants, nous avons utilisé les valeurs $F_n = 5.10^4$ V/cm et $T = 12\,000°$ K. Les résultats sont illustrés par la figure 6 ; on constate un bon accord entre les contours calculés et observés.

Doublet $3\,^2P^0$-$6\,^2D$ (4 665-4 669 Å). — Pour ce doublet, les constantes Stark ont été empruntées à Poirot [9].

La figure 7 permet de constater que l'accord est ici encore satisfaisant.

Doublets $3\,^2P^0$-$n\,^2S$. — A notre connaissance, il n'existe pas de données relatives aux constantes Stark pour cette série spectrale. Il n'est pas possible de calculer le contour et de le comparer au profil observé. Par contre, nous avons cherché les valeurs approximatives des constantes Stark telles que le contour calculé reproduise les observations.

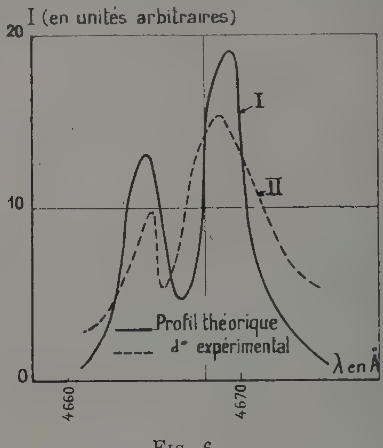


Fig. 6.

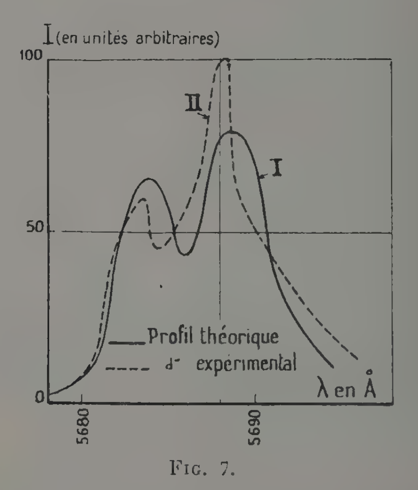


Fig. 7.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs trouvées pour les doublets $3\,^2P^0$-$5\,^2S$; $3\,^2P^0$-$6\,^2S$, et $3\,^2p^0$-$7\,^2S$.

Tableau

Constantes de l'effet Stark des raies 3^2P^0-n^2S *de* NaI *déterminées à partir du contour observé.*

Longueur d'onde	Transition	Déplacement pour un champ de 5.10^4 V/cm
6 154 Å	$3\,^2P^0$-$5\,^2S$	$4{,}1.10^{-8}$ cm
6 161		3
5 149	$3\,^2P^0$-$6\,^2S$	1,7
5 153		2,0
4 748	$3\,^2P^0$-$7\,^2S$	1,7
4 752		2,2

Conclusions. — Les résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés montrent clairement que dans une décharge condensée l'émission du spectre d'arc ne se produit pas en présence de la même concentration ionique pour les différents éléments. On a constaté par ailleurs que la décharge condensée est accompagnée d'une importante émission due à une recombinaison radiative qui apparaît immédiatement après la décharge. Cette recombinaison est beaucoup plus rapide pour l'hydrogène que pour le sodium. Le spectre de ce dernier serait émis en présence d'une concentration ionique plus petite que celui de H. Cet effet de recombinaison radiative pourrait rendre compte, du moins en partie, du désaccord observé.

Manuscrit reçu le 27 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Holtsmark (I.), *Ann. der Physik*, 1919, **58**, 577.
[2] Lorentz (H. A.), *Proc. Amsterdam Acad.*, 1906, **8**, 594.
[3] Weisskopf (V.), *Z. für Physik*, 1932, **75**, 287.
[4] Lindholm (E.), *Arkif für Matematik Astronomi och Fysik*, 1941, **28**, 1.
[5] Goldberg (L.), *The Astrophysical J.*, 1935, **82**, 1 ; 1936, **84**, 11.
[6] Bates (D. R.), et Damgaard (A.), *Phil. Trans. Royal Soc.* A, 1949, **242**, 101.
[7] Inglis (D. E.) et Teller (R.), *The Astrophys. J.*, 1939, **90**, 439.
[8] Weniger (S.) et Herman (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1020. Weniger (S.), *Thèse*, Paris, 1954.
[9] Poirot (R.), *Ann. Physique*, 1935, **4**, 534.
[10] Takamine (T.), *The Astrophys. J.*, 1919, **50**, 1.

REVUE DES LIVRES

Vogel (Th.), **Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique.** (1 vol. 16 × 24,5 cm, 191 + iv pages, Éditions du *C. N. R. S.*, Paris, 1953, 1 200 F.).

Le but de cette monographie est de mettre à la portée des physiciens et des ingénieurs toutes les ressources de la technique mathématique des fonctions orthogonales. Pour cela il ne fallait pas se contenter, à l'instar de tous les autres ouvrages de Physique mathématique, de donner de la théorie mathématique des fonctions orthogonales seulement le minimum indispensable pour traiter telle ou telle application. Il fallait, bien au contraire, chercher à donner au physicien ou à l'ingénieur, une idée d'ensemble de la théorie dans toute sa généralité et dans ses développements les plus récents.

Dans les 125 pages que comporte la partie proprement théorique de l'ouvrage, il semble bien que l'auteur, guidé par une solide expérience personnelle, a su effectivement traiter l'essentiel d'un programme *a priori* si ambitieux. Une série d'exemples d'applications et une liste d'une centaine de références bibliographiques choisies avec soin complètent heureusement un ouvrage unique en son genre, et qui mérite la plus grande diffusion.

M. Jessel.

Goudet (G.), **Les fonctions de Bessel et leurs applications en physique** (2ᵉ édition). 1 vol. 16,5 × 225,3 cm, 90 pages, *Masson et Cie*, Paris, 1954, 600 F.

A sa première édition en 1943, le petit ouvrage de G. Goudet eut le privilège d'être la seule monographie en langue française sur les fonctions de Bessel. Sa réimpression s'imposait car il ne fait double emploi avec aucun traité ou formulaire plus complet. Dans ses 80 pages de texte, le lecteur trouvera à la fois l'essentiel de ce qu'il faut connaître pour commencer à se servir des fonctions de Bessel, en même temps qu'une excellente introduction lui permettant d'aborder avec fruit l'étude d'ouvrages plus détaillés.

M. Jessel.

Green (A. E. S.), **Physique nucléaire : (Nuclear Physics.)** Un vol. de 535 p., 15 × 23 cm, Mac-Graw Hill, London, 1955. prix : $ 9.

Exposé d'ensemble clair et de lecture très agréable. Il traite à la fois l'aspect expérimental et l'aspect théorique de cette nouvelle branche de la physique. Le lecteur devra posséder des notions de physique quantique, mais l'ensemble théorique est simple et évite les complications excessives.

Après un exposé général des propriétés statiques des noyaux, on passe à la description des accélérateurs, des instruments et des méthodes expérimentales, des détecteurs et des techniques nucléaires. Puis vient un exposé général (chapitres 6, 7, 8) de ce qu'on peut appeler la chimie nucléaire : radioactivité, réaction, tendances et propriétés générales des noyaux. Enfin, à partir du chapitre 9, vient ce qu'on peut appeler la physique nucléaire : la fission et sa théorie, par le modèle de la goutte liquide de Bohr, la mécanique quantique du noyau, le système nucléaire périodique ou théorie du noyau par couches de nucléons, semblables aux couches électroniques des atomes, avec discussion de leurs propriétés, désintégration nucléaire et, enfin, la théorie des réactions nucléaires et des forces nucléaires. Le lecteur devra connaître les notions de spin, d'état *S*, *P*, etc., mais les développements récents sur la théorie des mésons sont évités, bien que la théorie des forces nucléaires par les mésons soit exposée, mais d'une manière simple et concise. En résumé, un livre à recommander malgré son prix élevé.

J. Winter.

Birkhoff (G.), **Hydrodynamique.** (1 vol. 13,5 × 22 cm, 228 pages, Dunod, Paris, 1955, 1 850 F).

Saluons avec le plus vif plaisir la traduction française de cet excellent ouvrage. Il ne s'agit plus d'un catalogue de faits expérimentaux, ni d'une suite d'exercices d'analyse, comme nous en voyons trop souvent. Il s'agit d'une discussion serrée et profonde des faits expérimentaux ; les échecs de la théorie ne sont plus cachés, mais, au contraire, soulignés. Dans le premier chapitre, les paradoxes de l'hydrodynamique ; tous les paradoxes sont exposés et discutés : notamment le paradoxe d'Earnshaw, sur l'impossibilité de la propagation des ondes sonores, qui est un paradoxe théorique, et la survenance de dissymétries dans les écoulements visqueux, aux valeurs élevées du nombre de Reynolds, en contradiction avec la symétrie géométrique du système : paradoxe expérimental, cette fois-ci,

Au chapitre II, récents progrès dans la théorie de la surface libre, on examine les phénomènes de cavitation et de sillage, puis l'analyse dimensionnelle (chapitre III), enfin les deux derniers chapitres sont consacrés aux applications hydrodynamiques de la théorie des groupes et font appel à des notions d'analyse plus délicates. Nous ne saurions assez conseiller la lecture de ce livre, qui ne recule devant aucune vérité. L'auteur va jusqu'à reconnaître les priorités des ingénieurs Reech et Sarrau, toujours éclipsés par les noms de Franck et Mach.

J. Winter.

ACTION DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLECTROLUMINESCENCE DES SULFURES

Par Joseph MATTLER,
Laboratoire de Luminescence (P. C. B.),
Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Variation de l'électroluminescence, entre — 155 °C et + 155 °C, d'une dizaine de sulfures sensibles au champ électrique. Précautions expérimentales et types de cellules possibles pour une telle étude.

Les phosphores se comportent de façon différente suivant leur composition et leur mode de préparation. Le chauffage entraîne toujours une extinction de la luminescence. Au refroidissement l'émission peut augmenter ou diminuer suivant le cas. Des modifications spectrales importantes apparaissent, notamment aux basses températures.

Interprétation des résultats.

L'effet de température présente un grand intérêt pour la compréhension du mécanisme de l'électroluminescence et plusieurs notes ont déjà paru sur ce sujet [1] à [7] ; les résultats trouvés par les divers auteurs sont rarement concordants, ce qui nous a incité à étudier l'action de la température sur une grande variété de sulfures électroluminescents et dans un large domaine de température.

Produits sensibles et types de condensateurs expérimentés (1). — Nos expériences ont été faites avec les phosphores suivants : ZnS(Cu) à centres bleus, ZnS(Cu) à centres verts, ZnS(Mn), ZnS(Pb), ZnS(Ag), ZnS(Cu + Mn), ZnS(Cu + Pb), ZnS(Cu + Ag), ZnSZnO(Cu) et ZnSZnSeZnO(Cu). Les sulfures de zinc au cuivre et ZnS(Cu + Mn) sont particulièrement sensibles à l'action du champ.

La poudre luminescente est introduite dans le diélectrique d'un condensateur plan dont l'une des électrodes doit être transparente. Ce dispositif constitue une cellule électroluminescente qui émet de la lumière lorsqu'on lui applique une différence de potentiel alternative. (Nous avons uniquement travaillé avec des fréquences de 50 Herz et les tensions efficaces appliquées aux cellules étaient comprises entre 100 et 1 000 volts suivant la sensibilité des produits).

Pour étudier les variations de l'émission en fonction de la température, il faut que les condensateurs en question remplissent les conditions suivantes : pas de variation de la transmission optique en cours d'expérience, pas de déformation mécanique (dilatation, adhérence, etc.), pas de modification exagérée de la conductibilité des électrodes, pas d'action chimique entre le produit sensible et le milieu d'incorporation, pas de changement notable des propriétés électriques (constante diélectrique et conductibilité) de l'isolant. Nous avons donc été amenés à réaliser et à essayer au préalable plusieurs types de cellules :

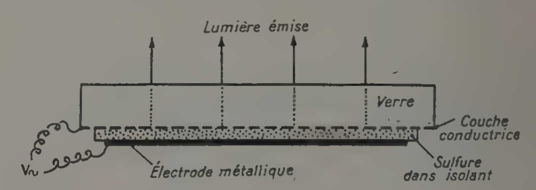


Fig. 1. — Cellule électroluminescente type *a*.

a) Type classique (*fig.* 1) constitué par une plaque de verre dont un côté a été rendu conducteur tout en restant transparent (2). On dépose sur cette face conductrice le sulfure sensible enrobé dans de l'araldite (3), éventuellement une couche d'araldite sans sulfure, et par-dessus la deuxième armature du condensateur : une électrode métallique (épaisseur de la pellicule d'araldite contenant la poudre environ 10/100 mm).

b) Feuille mince (3/100 mm) de mica rendue conductrice sur une de ses faces (par une technique analogue à celle utilisée pour les verres conducteurs, mais en chauffant jusque vers 700°) ; sur la face opposée on fixe le sulfure sensible avec très peu d'araldite (épaisseur de la poudre et de l'araldite

(1) La plupart des substances électroluminescentes utilisées pour ces recherches m'ont été gracieusement fournies par le Laboratoire de Recherches de Westinghouse (Division Lampes) que je tiens à remercier bien sincèrement.

(2) Pour fabriquer ces verres conducteurs (brevet américain n° 2 522 531 du 19 sept. 1950) on chauffe la plaque de verre à 600° C environ, puis on pulvérise sur sa surface une solution chlorhydrique de $SnCl_4$, additionnée d'un peu de $SbCl_3$. Il se forme alors sur le verre une mince couche transparente et très adhérente d'oxyde d'étain de faible résistance électrique (quelques ohms à la surface carrée).

(3) L'araldite, résine synthétique du groupe des résines éthoxylines, n'est pas un milieu d'incorporation spécialement intéressant pour la fabrication de bonnes cellules, mais elle garde une grande adhérence au verre et une transmission optique constante dans un domaine étendu de température. L'araldite a toujours été polymérisée en la chauffant pendant 20 minutes à 160° C.

de l'ordre de 1/100 mm), puis on dépose l'électrode métallique par-dessus (*fig.* 2).

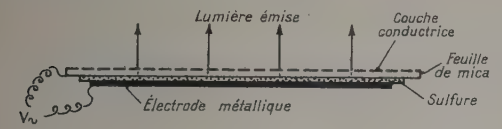


Fig. 2. — Cellule type *b*.

c) Identique au type précédent, mais on remplace le mica par une plaque mince (8/100 mm) de verre (verre spécial boro-silicaté employé pour la fabrication des lamelles couvre-objets).

d) Identique au type b, mais le sulfure est collé au mica avec du polystyrol.

e) Identique à b mais la poudre est déposée sur le mica en l'absence de tout liant : le sulfure, en suspension dans un liquide volatil, est projeté sur la feuille de mica et l'on obtient ainsi, après évaporation du liquide volatil, une couche homogène de produit sensible ayant une certaine adhérence au mica sur laquelle on peut pulvériser l'électrode métallique.

Remarques. — Dans le premier type de cellules la plaque de verre sert uniquement de support alors que dans les autres types le verre ou le mica font partie intégrante du condensateur.

Comme électrode métallique, nous avons d'abord employé de la peinture d'aluminium projetée au pistolet, mais elle présente certains inconvénients (mauvaise conductibilité et adhérence douteuse lorsqu'on refroidit ou chauffe la cellule). Par la suite l'aluminium a été remplacé par des dépôts d'argent, obtenus en pulvérisant une suspension de poudre d'argent, qui nous ont donné de bien meilleurs résultats. Les cellules à électrodes d'argent fonctionnent en outre avec des tensions plus basses ; ceci n'a rien de surprenant les électrodes pouvant jouer un certain rôle dans la phase initiale du processus électronique responsable de l'émission.

Dispositif de mesure et mode opératoire. — Les cellules électroluminescentes sont fixées sur une plaque métallique solidaire d'une grosse tige de même métal (*fig.* 3) que l'on peut refroidir en la trempant dans de l'azote liquide ou chauffer à l'aide d'un petit four.

Un couple thermoélectrique plat logé sous les cellules et en contact étroit avec elles indique leur température, que l'on peut faire varier entre — 155 et + 155° C.

Au refroidissement des précautions doivent être prises pour éviter la condensation de vapeur d'eau et le givrage sur les cellules. Nous avons enfermé ces dernières dans une enceinte étanche (cloche de verre) soigneusement desséchée.

La lumière émise et ses variations ont été mesurées à l'aide d'une cellule photoélectrique à couche d'arrêt fer-sélénium, placée en dehors de l'enceinte et directement branchée sur un galvanomètre sensible. Dans les expériences relatives à l'évolution séparée d'étroites bandes spectrales ce détecteur a été remplacé par un photomultiplicateur.

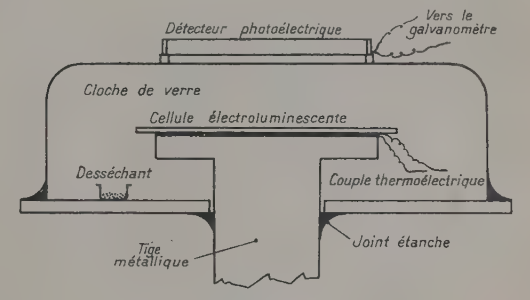


Fig. 3. — Dispositif expérimental.

Les mesures de luminance ont été faites point par point (le champ étant coupé entre deux mesures) dans l'ordre suivant : aller-retour basses températures suivi d'un aller-retour aux hautes températures, en partant toujours de la température ambiante.

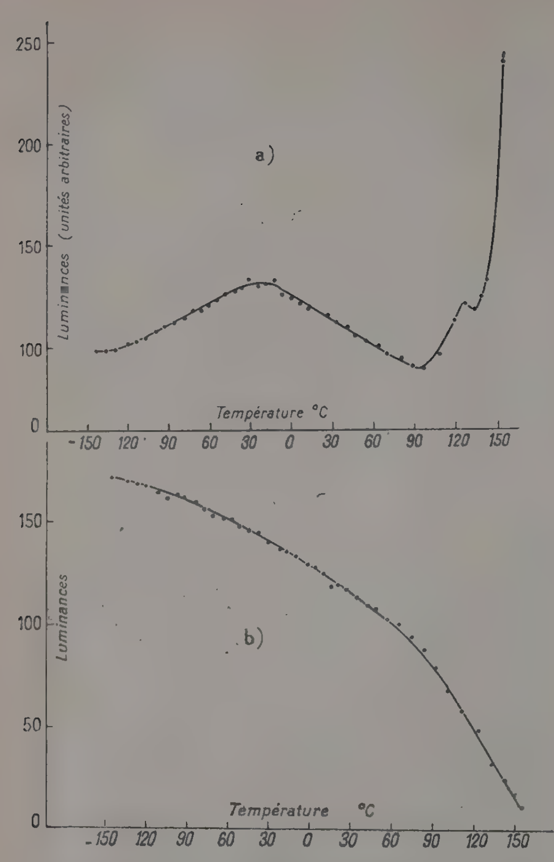
Aux basses températures les résultats sont bien reproductibles et l'on retrouve, aux erreurs d'expériences près, les mêmes valeurs de brillance à l'aller et au retour.

Aux hautes températures certains sulfures chauffés à plus de 100° donnent des valeurs de brillance plus faibles au retour qu'à l'aller (c'est le cas notamment de ZnS : Cu à centres bleus et de ZnS : Ag). Cela se traduit, une fois revenu à la température ambiante, par une diminution permanente de la sensibilité des cellules. Il est possible qu'à haute température le milieu d'incorporation modifie la couche superficielle des microcristaux, ce qui peut évidemment entraîner une diminution de leur sensibilité vis-à-vis du champ.

Influence du diélectrique des cellules sur le champ agissant. — Nos premières mesures thermiques ont été faites avec des cellules type a et les résultats obtenus pour un sulfure de zinc activé au manganèse sont indiqués dans la figure 4 courbe *a*.

La montée de brillance à haute température se retrouvait avec certains autres sulfures et nous nous sommes alors demandé si elle n'était pas en rapport avec l'augmentation exponentielle de la constante diélectrique de l'araldite au-dessus de 100° (8). Pour vérifier cette hypothèse nous avons fabriqué des cellules avec d'autres milieux isolants (types *b*, *c* et *d* précédemment décrits).

Les courbes *b*, *c* et *d* de la figure 4 donnent les variations de la luminance en fonction de la température lorsque ce même sulfure de zinc au manga-



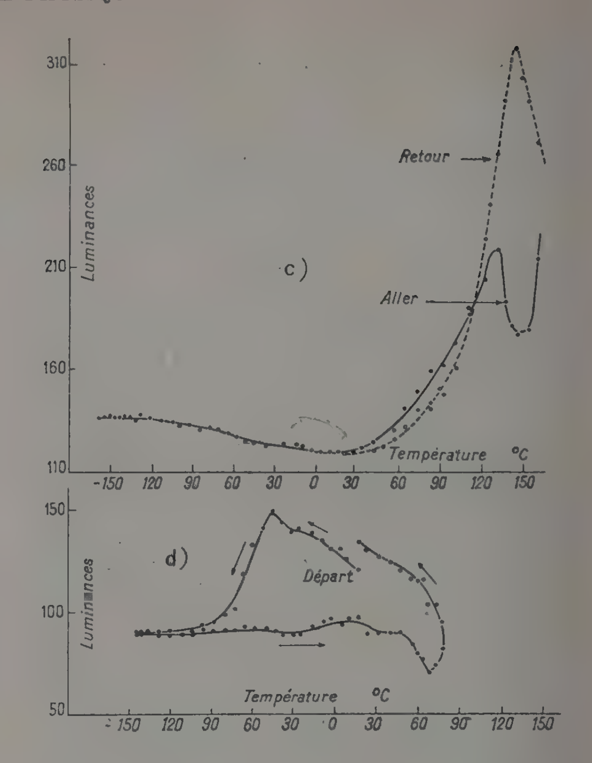


Fig. 4. — Courbes brillance-température obtenues avec ZnS(Mn) introduit dans différents types de cellules.

nèse est introduit dans ces différents types de cellules [1]. Ces courbes montrent clairement qu'un même produit sensible peut donner des résultats fort différents suivant le genre de cellule dans laquelle il est incorporé.

Cette anomalie résulte du fait que le champ interne agissant sur les microcristaux et responsable de l'émission lumineuse est fonction, entre autres, de la constante diélectrique du milieu isolant en contact avec la poudre sensible.

Ainsi, si l'on envisage le cas simple d'une cellule formée d'une mince couche d'isolant d'épaisseur ε_1 et de constante diélectrique K_1, en contact intime avec une couche homogène de substance électroluminescente d'épaisseur ε_2 et de constante diélectrique K_2, on obtient alors par un calcul élémentaire comme valeur du champ dans le produit sensible :

$$E_2 = \frac{V}{\varepsilon_2 + \dfrac{K_2}{K_1}\varepsilon_1}$$

V représente la tension appliquée au condensateur.

Dans une cellule plus complexe, formée par exemple de grains sensibles de constante diélectrique K_2 dispersés dans un isolant de constante diélectrique K_1, le champ électrique dans les particules, supposées sphériques, est donné (3) par la formule :

$$E_2 = \frac{3K_1 E_m}{2K_1 + K_2 - v_2(K_2 - K_1)}$$

E_m est le champ appliqué au milieu à deux phases et v_2 la fraction du volume total occupée par les sphères.

Les deux formules montrent que le champ dans les cristaux sensibles est fonction de K_1 et qu'une augmentation de K_1 entraîne un accroissement du champ dans le sulfure, donc de l'émission. Or lorsque la température des cellules varie de — 155 à + 155 °C, la constante diélectrique des isolants de la cellule peut évidemment se modifier ; cela se traduira alors par des variations de brillance, mais qui ne sont pas à proprement parler une action directe de la température sur l'effet Destriau. Il est par conséquent indispensable d'avoir au préalable des indications sur les variations, en fonction de la température, des constantes diélectriques des isolants rentrant dans la composition des cellules.

[1] Pour faciliter la comparaison des résultats les ordonnées de toutes les courbes ont été multipliées par un nombre approprié afin d'avoir la même valeur de luminance à température ambiante pour toutes les cellules.

Il existe peu de données sur ce sujet dans la littérature scientifique, surtout pour un domaine de température aussi étendu. Nous avons donc effectué nous-même quelques mesures par une méthode statique simple : on métallise sur les deux faces les feuilles ou couches minces des isolants en question (feuille de mica, plaque mince de verre, pellicule d'araldite, etc.) et l'on étudie entre — 155 et + 155° C, en se servant d'un galvanomètre balistique, les variations de capacité des condensateurs ainsi réalisés.

Le tableau suivant contient les résultats trouvés :

Ces déterminations préliminaires nous guident sur le choix à faire parmi les différents types de cellules lorsqu'on veut étudier l'action de la température en électroluminescence.

Les cellules à araldite (type *a*) ne peuvent convenir à cause de la forte augmentation de la constante diélectrique de cette substance à haute température, augmentation qui explique la montée de brillance de ces cellules dans cette région de température (*fig.* 4 *a*).

Au-dessus de 100° les pellicules de verre (et aussi d'araldite) métallisées deviennent de véritables

VARIATION DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE K ENTRE — 155° C ET + 155° C
DE DIVERS MILIEUX ISOLANTS ENTRANT DANS LA FABRICATION DE NOS CELLULES

Températures — 155° →					
		+ 17°			+ 155°
Feuille de mica (3/100 mm).	K augmente de 3 % environ entre — 155° et + 50°		Augmentation de l'ordre de 7 % entre + 50 et + 155°		
	— 40°	+ 17°	+ 80°	+ 100°	
Plaque mince de verre (8/100 mm).	sensiblement constant.	augmentation de 20 %.	augmentation de 75 % principalement après 40°.	légère diminution	phénomènes particuliers.
		+ 17°		+ 100°	
Pellicule d'araldite de 8/100 mm d'épaisseur.	K augmente de 18 % environ entre — 155° et + 17°.	augmentation de 60 % principalement après 60°.		phénomènes particuliers.	
		+ 17°	+ 80°		
Feuille de mica recouverte d'une mince couche d'araldite (1/100 mm) ou cellules vraies du type b.	augmentation de K de l'ordre de 4%.	augmentation de 5 % environ.	augmentation de l'ordre de 35 %.		

générateurs électriques (piles) dont la F.E.M. varie avec la température de sorte qu'il n'est plus possible de suivre par notre méthode de mesure leur variation de constante diélectrique. La résistance interne des condensateurs en question subit certainement, dans ce domaine de température, de fortes modifications qui se répercutent également sur l'intensité du champ dans la substance luminescente. Une certaine inertie dans ces phénomènes particuliers explique le manque de reproductibilité des mesures de luminescence à haute température (courbe *c*, figure 4). Les cellules au verre mince (type *c*) sont donc à éliminer ; elles pourraient éventuellement convenir entre — 155 et — 40° (à la rigueur jusqu'à + 17°). Nous avons vérifié avec plusieurs produits sensibles que les cellules types *b* et *c* donnaient effectivement à basse température des résultats comparables.

Les cellules au polystyrol (type *d*) sont à écarter parce que l'étude de la constante diélectrique fait apparaître au refroidissement des discontinuités consécutives à des décollements de la couche sensible ; ces décollements expliquent la baisse subite de brillance de ces cellules à basse température et le manque de reproductibilité des mesures aller-retour. Au-dessus de + 80° le polystyrol se ramollit et la couche se recolle au mica de sorte qu'en revenant à la température ambiante on retrouve en gros la brillance de départ (courbe *d*, figure 4).

En conclusion, nous voyons donc que seules les cellules type b (feuille mince de mica-poudre sensible collée avec très peu d'araldite sur la face non conductrice) peuvent convenir pour l'étude de l'effet de température. Dans ce type de condensateur la constante diélectrique varie peu (moins de 10 °/₀) entre — 155 et + 80° et de l'ordre de 35 °/₀ entre 80 et + 155°. Cette augmentation à haute température, vraisemblablement due à l'araldite, peut évidemment affecter l'émission lumineuse, mais elle ne peut pas modifier l'allure générale de la courbe brillance-température, car elle se produit dans un domaine de température où l'électroluminescence est déjà très affaiblie par l'extinction thermique. C'est donc finalement ce type de cellule qui nous a servi pour toutes les études qui suivent.

Variation de l'émission des différents sulfures avec la température. — Les courbes des figures 5 et 6 donnent les résultats de nos mesures. La première de ces figures se rapporte à quatre sulfures contenant un seul activateur (Cu, Ag ou Pb), la seconde concerne des sulfures doublement activés ou bien ayant un produit de base plus complexe. Les résultats obtenus avec ZnS(Mn) et ZnS(Cu + Mn) sont indiqués par ailleurs (*fig.* 4 *b* et 7). Plusieurs cellules ont été fabriquées avec chaque produit et chaque cellule a été étudiée à plusieurs reprises. On retrouve toujours la même courbe, pour un même produit, si l'on travaille avec des champs comparables (voir chapitre suivant).

Mais les résultats, comme on peut le voir sur les figures, diffèrent sensiblement d'un sulfure à

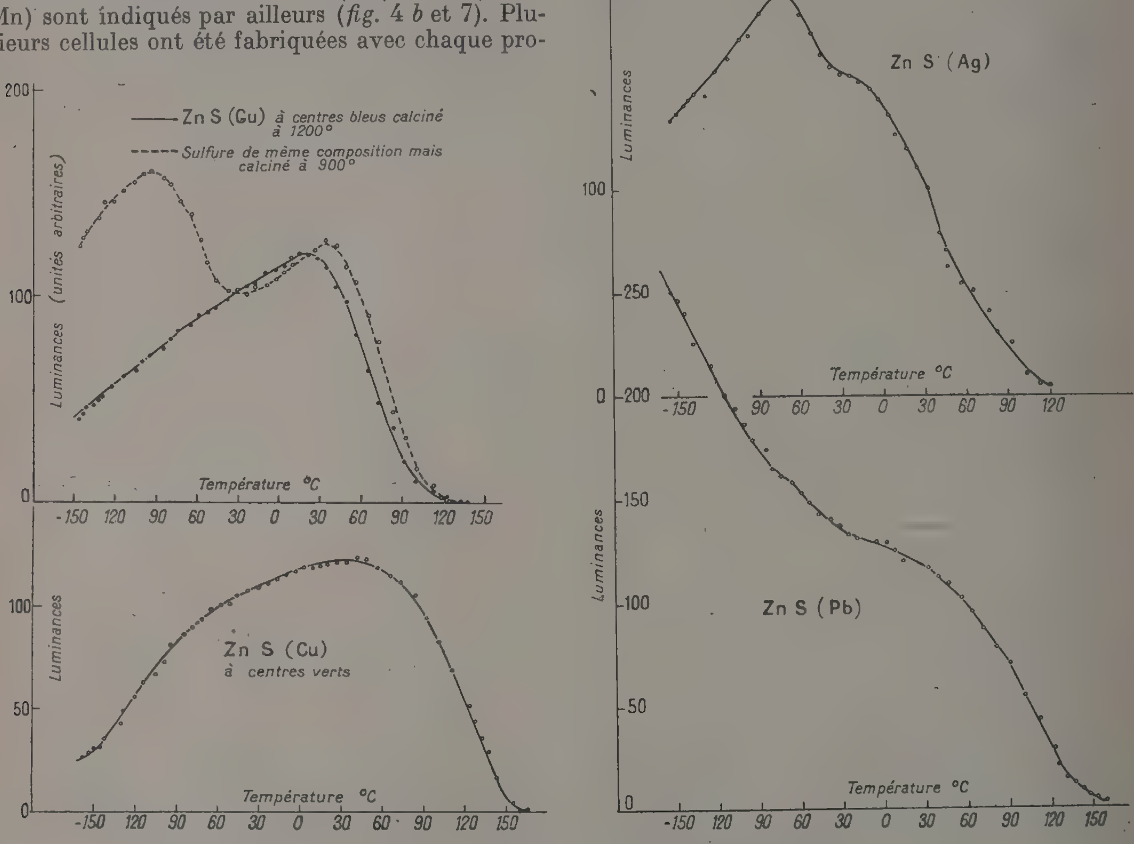


Fig. 5. — Variation de brillance en fonction de la température pour des sulfures de zinc électroluminescents activés au cuivre, à l'argent et au plomb.

l'autre et l'on est presque tenté de conclure qu'à chaque échantillon correspond une courbe bien caractéristique.

Pour des produits de même composition chimique mais calcinés différemment les courbes présentent souvent de grandes différences. C'est le cas par exemple pour ZnS : Cu, Cl calciné à 900 et à 1 200°. Le premier donne une faible électroluminescence verte et une courbe de température à deux maxima (en pointillé sur la figure 5) comme le sulfure de zinc (Cu + Pb) étudié par C. H. Haake [7] ; le second donne une intense émission bleue et une courbe de température relativement simple. Grosses différences également dans les courbes de ZnS(Pb) calciné à différentes températures.

La calcination influe évidemment sur l'état cristallin de la poudre, sur la quantité d'activateur qui pénètre dans le cristal et sur la nature même des centres luminogènes.

Malgré cette diversité dans les résultats trouvés on peut cependant tirer quelques conclusions d'ordre général :

a) Pour tous les sulfures l'électroluminescence est plus ou moins rapidement éteinte par chauffage. Ce fait est à rapprocher de l'extinction thermique (quenching) bien connue en photoluminescence et comme pour cette dernière le bleu est plus sensible à cette action extinctrice, puis le vert, et enfin le jaune. Mais il semble que l'électroluminescence s'éteint plus facilement que la photoluminescence.

b) Aux basses températures, entre — 155° et la température ambiante en gros, la luminance peut ou bien diminuer constamment (ex. ZnS : Mn) ou alors au contraire augmenter (ex. ZnS : Cu).

c) Enfin il existe des cas plus complexes, ZnS (Cu + Mn) par exemple, pour lequel l'émission augmente d'abord lorsqu'on refroidit la cellule, puis décroît. Dans ce cas particulier l'explication suivante peut être avancée : ce sulfure doublement activé émet une bande bleue ou verte (centres Cu) et une bande jaune (centres Mn) ; or la première est affaiblie par refroidissement alors que la seconde est au contraire renforcée ; l'évolution inverse des deux bandes spectrales aux basses températures se traduit alors par une courbe à maximum (*fig.* 7, ZnS : Cu + Mn, faibles tensions). Cette explication ne semble cependant pas valable pour ZnS(Ag) ; mais signalons qu'un sulfure à l'argent de provenance différente, le même que celui utilisé par Gobrecht, Hahn et Gumlich [4], nous a donné une émission régulièrement croissante pendant toute la durée du refroidissement (nous n'avons pas trouvé au réchauffement les « électro-glow curves » mentionnées par ces auteurs).

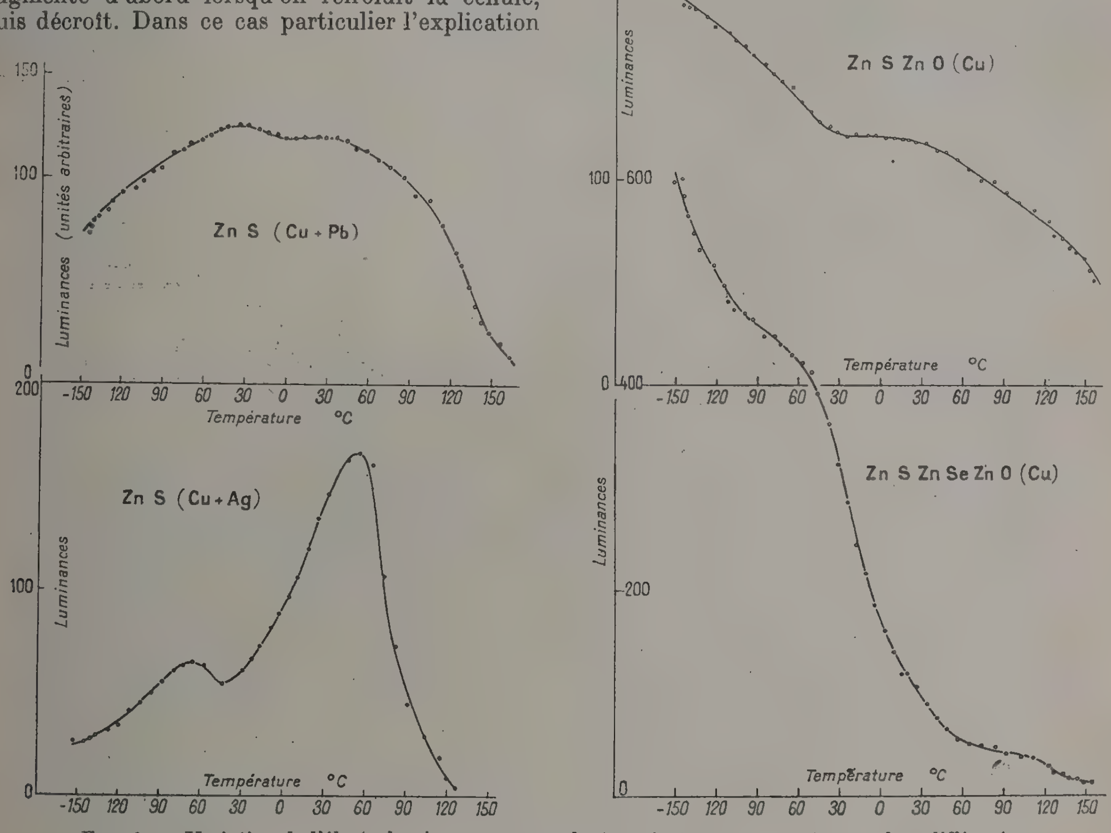


Fig. 6. — Variation de l'électroluminescence avec la température pour quatre poudres différentes.

Note sur les cellules type *e*. — Nous comptions simplifier encore les cellules type *b*, finalement adoptées pour les mesures de température, en éliminant totalement tout liant ou fixant et ceci nous a conduit aux cellules type *e* comprenant exclusivement, hormis les électrodes, une feuille mince de mica et une couche pure de poudre luminescente déposée comme indiqué plus haut. Ces cellules sont assez fragiles et donnent facilement des effluves ; néanmoins en prenant quelques précautions il est possible d'étudier l'action de la température sur leur émission. Les résultats trouvés ne diffèrent guère de ceux des cellules type *b*, mais entre 17 et 150° leur capacité, malgré l'absence totale d'araldite, varie d'une façon appréciable. Ces variations disparaissent lorsque la cellule est préalablement chauffée à 200° pendant une heure environ, mais les courbes de température sont alors un peu différentes de celles des cellules non chauffées : l'extinction thermique par chauffage est moins prononcée par exemple.

Les cellules type e sont d'un fonctionnement délicat et donnent dans l'ensemble des résultats bien moins reproductibles, c'est pourquoi nous n'avons pas généralisé leur emploi pour étudier l'effet de température en électroluminescence.

Influence du champ électrique sur l'allure des courbes de températures. — Nous avons été frappés par le fait que l'émission des sulfures peu sensibles (donc fonctionnant sous champs intenses) diminuait presque toujours en partant des basses températures (ex.: ZnSZnO, ZnSZnSeZnO, etc.) et nous nous sommes demandé si les courbes brillance-température n'étaient pas susceptibles de se modifier profondément avec l'intensité du champ appliqué. Pour éclaircir ce point l'émission en fonction de la température a été étudiée en appliquant successivement différentes tensions à la même cellule.

Lorsque la tension V aux bornes de la cellule croît, l'électroluminescence augmente rapidement suivant une loi de la forme :

$$L = aV^n \exp(-b/V)$$

ou bien

$$L = af(V) \exp(-b/V^{1/2})$$

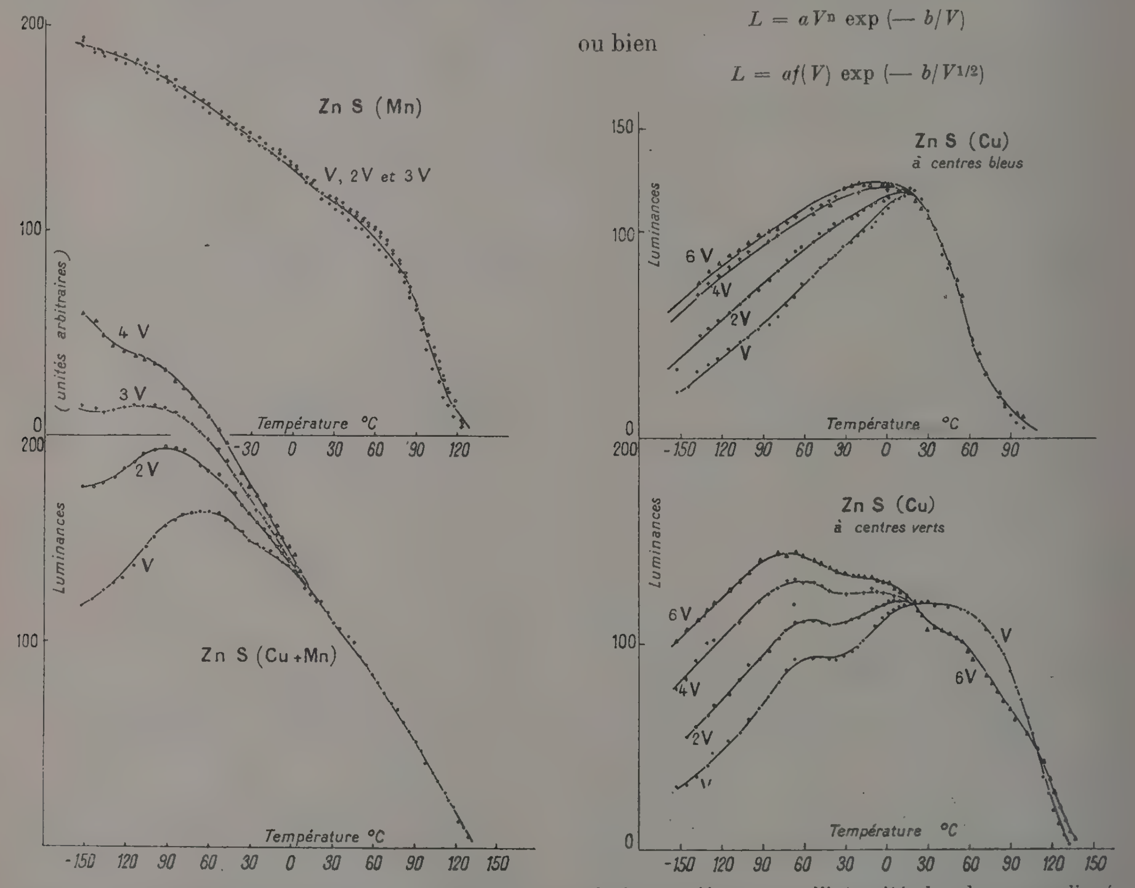


Fig. 7. — Modification des courbes de température de plusieurs sulfures avec l'intensité du champ appliqué.

où a et b sont deux constantes et n un coefficient compris entre 1 et 2.

Aux fortes tensions, pour lesquelles il y aura excès de lumière, il suffira de diaphragmer le détecteur photoélectrique.

Sur la figure 7, nous voyons [1] qu'avec le sulfure de zinc activé au manganèse la courbe de température reste inchangée quelle que soit la tension de travail de la cellule correspondante. Les courbes de ZnS(Cu) à centres bleus et surtout à centres verts [2] sont, par contre, un peu modifiées : avec des champs plus intenses le maximum de l'émission se déplace vers les basses températures. Dans le cas de ZnS(Cu + Mn) la montée qui existe avec des champs faibles se transforme en une baisse avec des champs élevés, mais pour ce dernier sulfure l'explication suivante semble valable :

[1] Pour faciliter la comparaison des résultats les ordonnées de toutes les courbes ont encore été ramenées à la même valeur pour 17°.

[2] Ce sulfure au cuivre à centres verts a une origine différente de celui de la figure 5.

On peut, en première approximation, écrire la loi d'émission :

$$L = a \exp(-b/V).$$

Étudions à la température ambiante les variations de luminance en fonction de la tension avec les cellules ZnS : Cu et ZnS : Mn ; puis portons log L en fonction de $1/V$ pour ces deux substances (*fig.* 8). On voit que le sulfure activé au manganèse

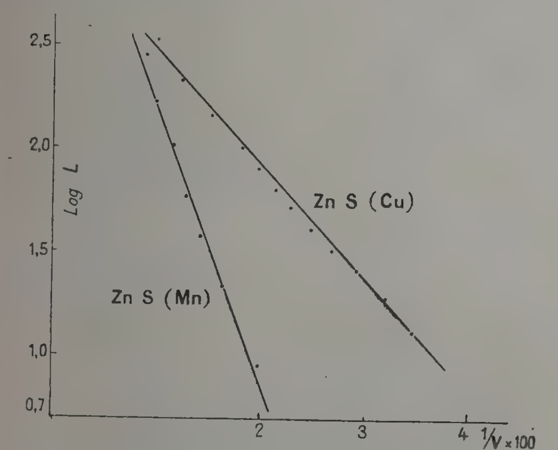


Fig. 8. — Loi d'émission en fonction de la tension pour des sulfures activés au cuivre et au manganèse.

a un seuil de fonctionnement bien plus élevé que le sulfure au cuivre, mais par la suite son émission avec la tension augmente plus rapidement (coefficient b de la formule précédente plus grand).

Lorsqu'une cellule activée à la fois au cuivre et au manganèse fonctionne donc à basse tension, nous aurons surtout de la lumière bleue et verte et la cellule se comportera en gros comme une cellule au cuivre quant à l'action de la température (montée de luminescence en partant des basses températures). Par contre, avec de fortes tensions la bande jaune du manganèse est prédominante et la courbe est alors proche de celle trouvée pour ZnS : Mn (baisse constante de luminescence depuis les plus basses températures).

Les déformations dues au champ semblent donc s'interpréter d'une façon simple par des considérations spectrales, tout au moins avec ce dernier sulfure.

Il ne faut pas perdre de vue cette action possible du champ lorsqu'on étudie différentes cellules contenant le même produit sensible : pour obtenir des résultats comparables il faut s'efforcer de travailler avec des champs du même ordre de grandeur. Nous avons toujours essayé de fabriquer des cellules d'égale épaisseur, il suffit alors de les faire fonctionner sous la même tension efficace.

Aux hautes températures, pour un sulfure donné, les diverses tensions de fonctionnement donnent sensiblement la même courbe (*fig.* 7) ; ce qui semble appuyer l'hypothèse qu'il s'agit bien d'une baisse thermique.

Modifications spectrales de l'électroluminescence sous l'action de la température. — Nous avons fait allusion à propos des résultats donnés par ZnS(Cu + Mn) à la possibilité d'évolution séparée des diverses bandes d'émission de ce sulfure au cours du refroidissement. Ce mécanisme nous laisse prévoir des changements de couleur de l'électroluminescence sous l'influence de la température. Des observations visuelles nous ont permis de confirmer ces prévisions.

Pour chaque sulfure nous disposions deux cellules identiques côte à côte ; l'une d'elles était maintenue à température ambiante, l'autre était refroidie. Pour mettre les changements de couleur plus facilement en évidence, les tensions des deux cellules étaient choisies de façon à avoir toujours des brillances du même ordre de grandeur au moment de l'observation (il faut au préalable s'assurer que la tension ne modifie pas elle-même le spectre).

Nous avons tout d'abord retrouvé les résultats exprimés par les courbes des figures 5 et 6 : en refroidissant les sulfures à partir de la température ambiante leur émission peut ou bien augmenter (ex. ZnS : Pb, ZnSZnO : Cu) ou bien diminuer (ex. ZnS : Cu).

En outre nous avons constaté que l'électroluminescence de certains phosphores change nettement de couleur avec la température [1] :

ZnS(Mn) vire légèrement du jaune paille à l'orange au cours du refroidissement.

ZnS(Cu) à centres verts, ZnS(Ag), ZnS(Cu + Ag) et surtout le sulfoséléniure deviennent nettement bleus à basse température.

ZnS(Cu + Pb) normalement vert-bleu tend vers le violet.

Pour ZnS(Cu + Mn) les changements de couleur dépendent de la tension de fonctionnement de la cellule.

Enfin pour ZnS(Cu) à centres bleus, ZnS(Pb) et ZnSZnO(Cu) le refroidissement ne semble pas entraîner de modifications spectrales importantes.

Ces changements de couleur ont été précisés pour deux de nos sulfures en isolant, à l'aide de filtres interférentiels appropriés [2], des bandes jaune, verte et bleue du spectre global en en étudiant l'évolution séparée de chacune d'elles entre — 155 et + 155°. (Dans ces mesures, nous avons remplacé la cellule à couche d'arrêt par un multiplicateur d'électrons)

La figure 9 montre que la bande verte et la partie jaune du spectre de ZnS : Cu (à centres

[1] Gobrecht, Hahn et Gumlich [4] ont signalé un tel changement pour un sulfure de cadmium activé à l'argent.

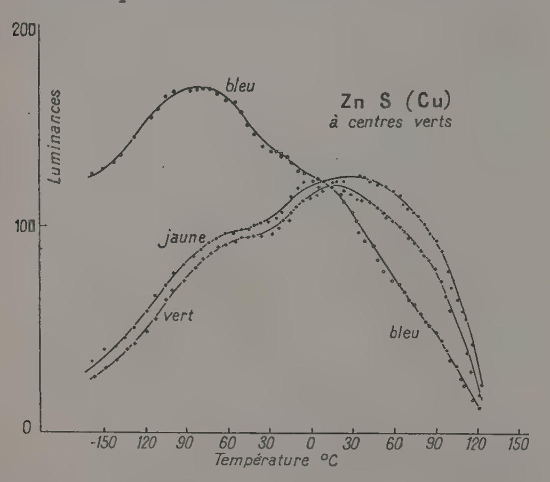
[2] Maximum de transmission des trois filtres utilisés : 586, 555 et 466 mμ.

verts) diminuent rapidement au refroidissement, alors que la bande bleue est au contraire exaltée entre la température ambiante et — 100° : l'électroluminescence de ces cellules vire donc du vert-jaune au bleu aux basses températures.

Avec ZnS(Cu + Mn) les modifications spectrales dépendent de la tension de fonctionnement de la cellule. Aux fortes tensions les bandes jaune et bleue augmentent fortement d'intensité par refroidissement ; pour une tension quatre fois moindre, seule la bande bleue augmente, alors que les vertes et jaunes s'estompent.

Par suite de ces modifications spectrales, les courbes de température (*fig.* 5, 6 et 7) ne sont pas exactes en toute rigueur car notre dispositif photoélectrique est très sensible dans le vert, moins dans le violet et peu dans le rouge. Il faut tenir compte de cette sélectivité lorsqu'on compare des résultats obtenus avec des détecteurs de sensibilité spectrale différente.

J'ai complété ces expériences sur l'électroluminescence par quelques observations visuelles sur le comportement de la photoluminescence de ces mêmes sulfures lorsqu'on les refroidit (excitation par 3 650 Å) : il existe un certain parallélisme dans les changements de couleur avec la température pour ces deux modes d'excitation. En ce qui concerne l'intensité lumineuse par contre, le refroidissement semble presque toujours produire une augmentation de la photoluminescence, avec tendance vers une saturation plus ou moins vite atteinte.



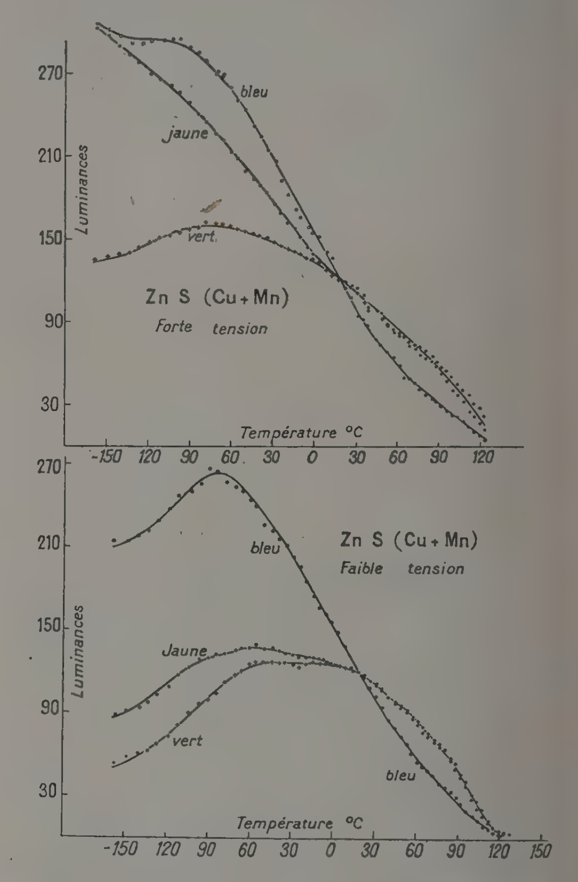


FIG. 9. — Mise en évidence des modifications spectrales de l'électroluminescence sous l'action de la température.

Conclusion. — En résumé on voit que l'étude de l'action de la température sur l'effet Destriau est délicate et que de sérieuses précautions doivent être prises pour éviter que des facteurs connexes ne viennent fausser les résultats.

Ces précautions étant observées, on trouve des résultats dans l'ensemble assez complexes qui varient en général avec la nature des sulfures et avec leur mode de préparation.

Pour les sulfures possédant un spectre d'émission simple, l'intensité lumineuse peut soit augmenter, soit diminuer en partant des très basses températures.

L'augmentation de brillance, quand elle existe, est cependant toujours lente et il ne semble pas que l'on puisse envisager une activation thermique. Il est d'ailleurs aisé de calculer que les montées de brillance (du reste grossièrement linéaires plutôt qu'exponentielles) correspondraient, dans l'hypothèse d'une activation thermique, à des énergies d'activation de quelques centièmes d'électron-volts : donc cette hypothèse renferme une contradiction puisqu'il s'agirait d'attribuer la montée au voisinage de la température ambiante par exemple au vidage de niveaux de profondeurs de l'ordre de kT, c'est-à-dire en réalité déjà vidés depuis des températures bien plus basses.

L'absence d'activation thermique renseigne sur

la provenance des électrons de la bande de conductibilité qui, après accélération par le champ électrique, vont exciter les centres luminogènes et provoquer l'émission de lumière. L'excitation des électrons, depuis des donneurs localisés jusqu'à la bande de conductibilité peut s'effectuer *a priori*, comme l'a suggéré D. Curie [9], soit thermiquement, soit par l'action du champ lui-même. Dans le premier cas, on observerait une activation thermique en électroluminescence. Celle-ci n'existant pas il faut donc admettre que c'est principalement le champ électrique qui vide les niveaux donneurs.

On pourrait alors expliquer la montée avec la température en admettant, suivant une idée de Frenkel [10], que les vibrations thermiques et le champ électrique s'aideraient mutuellement à ioniser les donneurs. La croissance avec la température doit en cette hypothèse être beaucoup plus lente que dans le cas d'une ionisation purement thermique, ce qui est conforme à l'expérience.

Dans les cas où l'émission diminue, par contre, en partant des basses températures on peut invoquer le fait que le libre parcours des électrons est plus grand à basse température, ce qui favorise le mécanisme d'accélération des électrons et leur permet d'acquérir plus facilement l'énergie indispensable pour ioniser les centres luminogènes. Ceci est évidemment valable également pour les sulfures du premier type mais l'un ou l'autre des effets peut l'emporter, suivant le cas.

Aux hautes températures nous observons pour tous les phosphores étudiés une diminution, voire une disparition, de la luminescence, qui est à rapprocher de l'extinction thermique bien connue en photoluminescence.

Avec les sulfures électroluminescents à bandes multiples, chaque bande semble évoluer pour son propre compte et les considérations précédentes restent probablement valables pour chacune prise séparément.

Manuscrit reçu le 12 septembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DESTRIAU (G.), *Phil. Mag.*, 1947, **38**, p. 700, 774 et 880.
[2] WAYMOUTH (J. F.), JÉROME (W.) et GUNGLE (W. C.), *Sylvania Technologist*, 1952, vol. **5**, n° 3, p. 54.
[3] ROBERTS (S.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, p. 850.
[4] GOBRECHT (H.), HAHN (D.) et GUMLICH (H. E.), *Z. Physik*, 1954, **136**, p. 623.
[5] HALSTED (R. E.) et KOLLER (L. R.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, p. 349.
[5 *bis*] MATTLER (J.), *C. R. Acad. Sc,*, 1954, **239**, 1116.
[6] ALFREY (G. F.) et TAYLOR (J. B),. *Brit. J. Appl. Phys.*, 1955, Suppl. n° **4**, p. S 44 et *Proc. Phys. Soc.* B, 1955, **68**, p. 775.
[7] HAAKE (C. H.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, p. 21.
[8] ANDRÉ (P.), *Le Vide*, 1952, **39**, p. 1200.
[9] CURIE (D.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, p. 510 et 672.
[10] FRENKEL (J.), *Techn. Phys.* U. R. S. S., 1938, **5**, p. 685.

REVUE DES LIVRES

DE BROGLIE (L.), **Théorie générale des particules à spin** (méthode de fusion) (1 vol. 16,5 × 25 cm, 209 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1954, 2 500 F).

Il s'agit d'une deuxième édition d'un ouvrage publié en 1942. Rappelons brièvement de quoi il s'agit : M. de Broglie a émis l'hypothèse, en 1934, que le produit, composante par composante, des n fonctions d'onde de deux corpuscules représenterait une fonction d'onde à n^2 composantes d'un corpuscule complexe, dû à une forme mystérieuse de combinaison des 2 corpuscules primitifs. Ainsi, le photon résulterait de l'union d'une neutrino et d'un antineutrino. Cette idée méthodiquement appliquée (notamment par Mme Tonnelat) a permis d'étudier des corpuscules de spin quelconques, notamment de spin 2, le graviton, quantum d'énergie gravifique. Cette deuxième édition tient compte de certains résultats de M. Van Isacker, postérieurs à 1942, et contient une annexe où M. de Broglie donne une méthode améliorée pour la déduction des équations d'onde pour les particules de spin 1 ou supérieur à 1. L'interaction des corpuscules ainsi définis avec un champ électromagnétique n'est pas traitée.

J. WINTER.

Journées de mécanique des fluides (Marseille, 1952) (1 vol. 18 × 27 cm, 331 pages, Ministère de l'Air, Paris, 1955, 3 000 F).

Les 233 premières pages sont consacrées à une description et à une analyse des travaux des différents Instituts français de Mécanique des fluides : Grenoble, Lille, Marseille, Paris, Poitiers, Strasbourg, Toulouse. Puis viennent des mémoires originaux avec discussion : 1° Sur le calcul du travail des efforts intérieurs dans un milieu continu en cours de déformation, par R. Thiry.

2° Mesures dans la couche limite des intensités de turbulence et des corrélations dans le temps par R. Faure, J. Gaviglio et R. Dumas (résultats des mesures).

3° Détection par autocorrélation de signaux périodiques perturbés par des parasites aléatoires, par A. Faure, J. Gaviglio.

4° Étude théorique sur la convection thermique par paroi mobile (généralisation du procédé de calcul) par Ch. Bory.

5° Un curieux phénomène de turbulence à rebours et de recul de la diffusion par P. Vernotte.

6° La théorie des profils minces en écoulement non stationnaire en fluide incompressible ou compressible, par R. Timman. (Il s'agit d'une théorie bidimensionnelle, l'influence de la viscosité est représentée par la condition de Kutta-Youtrowski, et enfin on suppose qu'on peut linéariser les équations.) On étudie les mouvements accélérés, les vibrations harmoniques ; et on examine le cas des écoulements supersoniques, en plus du cas subsonique. On emploie la méthode du potentiel de vitesse, la méthode du potentiel des accélérations et celle des équations intégrales.

J. WINTER.

LES CORRECTIONS DE LIGNE DANS LES MESURES DE PERMITTIVITÉ AUX FRÉQUENCES INFÉRIEURES A 50 MHz

Par Robert GUILLIEN,
Institut de Physique de l'Université de la Sarre.

Sommaire. — Dès que la fréquence atteint le mégahertz, il devient préférable dans les mesures de permittivité de ne plus se contenter pour obtenir l'admittance terminale de retrancher de l'admittance d'entrée mesurée avec la cellule de mesure, la valeur de l'admittance d'entrée de la ligne ouverte. A partir d'une formule classique de la théorie des lignes, on montre comment il faut tenir compte de la ligne joignant l'échantillon à l'appareil de mesure. On indique comment on peut déterminer les corrections nécessaires, en particulier au moyen d'un corps de permittivité connue.

Des formules donnant directement ε' et ε'' en fonction de la constance diélectrique apparente mesurée ε_a sont indiquées.

On montre (en particulier avec le diagramme de Cole et Cole), dans un cas spécialement défavorable, les erreurs que l'on commettrait si l'on admettait que l'admittance terminale est égale à l'admittance d'entrée de l'ensemble ligne-cellule de mesure diminuée de l'admittance de la ligne ouverte.

Introduction. — Dans les mesures de permittivité $\varepsilon' - j\varepsilon''$ en ondes centi- et décimétriques, une ligne coaxiale ou un guide relient l'échantillon étudié au dispositif de mesure. On utilise justement la variation de tension le long de cette ligne pour déterminer ε' et ε''.

Actuellement les mesures de permittivité aux fréquences inférieures à 50 MHz s'étendent à des échantillons placés dans des enceintes portées à des températures éloignées de la température ordinaire, ce qui oblige à donner à la ligne de jonction une longueur pouvant atteindre plusieurs décimètres.

Alors que dans les mesures de précision on tient compte du coefficient de self-induction des condensateurs variables [1], il semble assez rare que les corrections dues à la ligne de jonction aient été faites autrement qu'empiriquement. Citons toutefois dans le cas d'une ligne assez courte et de substances sans pertes un travail [2] de Waldman et Mc Intosh utilisant des corrections dues à Hartshorn et Ward [3]. Ces derniers auteurs se contentent d'introduire la résistance et la self-induction des fils de connexion, ils obtiennent par suite des formules moins exactes que celles que l'on peut déduire comme nous le montrons plus loin, de la théorie générale des lignes.

Correction de ligne. — La théorie classique des lignes indique qu'une impédance terminale Z_1 reliée à un appareil de mesure par une ligne de longueur d et d'impédance caractéristique Z_c

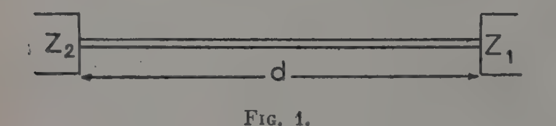


Fig. 1.

donne aux bornes de celui-ci une impédance d'entrée Z_2 telle que :

$$Z_2 = Z_c \frac{Z_1 + Z_c \operatorname{th} \gamma d}{Z_c + Z_1 \operatorname{th} \gamma d}. \quad (1)$$

Si la ligne est sans pertes, ce qui est le cas habituel, la constante de propagation est :

$$\gamma = j 2\pi/\lambda = j\omega\sqrt{cl}$$

c et l désignant la capacité et le coefficient de self-induction linéiques et λ la longueur d'onde le long de la ligne.

1) Considérons la ligne ouverte. — La cellule de mesure n'est pas encore connectée : $Z_1 = \infty$.

L'admittance réduite d'entrée a_{20} de la longueur d de la ligne est :

$$a_{20} = Z_c/Z_{20} = \operatorname{th} \gamma d = j \operatorname{tg} 2\pi d/\lambda$$

la ligne étant supposée sans pertes.

Tant que d est inférieur à $\lambda/4$, ce qui est pratiquement le cas de toutes mesures au-dessous de 50 MHz, $\operatorname{tg} 2\pi d/\lambda$ reste positif et l'admittance a_{20} capacitive. La ligne apparaît au dispositif de mesure comme une capacité d'entrée C_{20} telle que :

$$j\omega C_{20} = a_{20}/Z_c \quad \text{d'où} \quad C_{20} = \frac{\operatorname{tg} 2\pi d/\lambda}{\omega Z_c} = \frac{\operatorname{tg} \omega d/v}{\omega Z_c}. \quad (2)$$

Tant que $d \ll \lambda$, on peut considérer C_{20} comme une constante égale à la capacité de de la ligne telle qu'on la mesurerait à de très basses fréquences.

2) La ligne est terminée par une impédance finie Z_1. — L'admittance réduite a_{20} de la ligne ouverte étant déterminée tout d'abord, on mesure l'admittance réduite d'entrée de l'ensemble ligne

$+ Z_1$. Dans (1) on remplace th γd par a_{20}, Z_1 par Z_c/a_1, Z_2 par Z_c/a_2. Ceci donne :

$$a_2 = \frac{a_1 + a_{20}}{1 + a_1 a_{20}}. \qquad (3)$$

a) Passage de a_2 à a_1 par un procédé graphique. On peut écrire (3) :

$$\frac{1 - a_2}{1 + a_2} = \frac{1 - a_1}{1 + a_1} \times \frac{1 - a_{20}}{1 + a_{20}}. \qquad (4)$$

Cette relation s'écrit :

$$\rho_2 = \rho_1 \rho_{20} \qquad (5)$$

ρ_1 étant le coefficient de réflexion dû à Z_1 dans le plan terminal 1 ;

ρ_2 étant le coefficient de réflexion dû à Z_1 dans le plan d'entrée 2 ;

ρ_{20} étant le coefficient de réflexion de la ligne ouverte dans le plan 2.

Le diagramme bien connu de Smith [4] donne par rotation ρ_1 en fonction de ρ_2 d'où ρ_1 en fonction de a_2.

En prenant les logarithmes des deux membres de (5) :

$$\text{Log } \rho_2 = \text{Log } \rho_1 + \text{Log } \rho_{20} + 2jK\pi. \qquad (6)$$

La formule (6) conduit tout naturellement au diagramme logarithmique que nous avons décrit ailleurs [5] et qui, comme nous l'avons montré, permet par une simple translation de déterminer l'admittance terminale a_1 à partir de l'admittance d'entrée mesurée a_2.

b) Passage de a_2 à a_1 par le calcul.

Les deux procédés graphiques précédents sont très rapides, mais donnent bien difficilement mieux que deux chiffres significatifs. Si l'on désire une précision supérieure, il faudra renoncer à la rapidité et à la commodité des diagrammes et avoir recours au calcul.

A partir de (3) nous obtenons :

$$a_1 = \frac{a_2 - a_{20}}{1 - a_2 a_{20}}. \qquad (7)$$

La relation (7) nous donne a_1 en fonction des admittances d'entrée réduites directement mesurables a_{20} de la ligne ouverte et a_2 de la ligne terminée par Z_1.

Nous allons examiner de plus près le cas des mesures de permittivité.

Mesure d'une permittivité. — *a)* L'appareil de mesure est relié a une ligne ouverte. — On mesure ainsi A_{20} admittance d'entrée de la ligne ouverte. Par exemple, s'il s'agit d'un dispositif à résonance, sa capacité variable d'accord devra être diminuée de C_{20} tel que

$$j\omega C_{20} = A_{20}. \qquad (8)$$

b) On branche alors, a l'extrémité de la ligne, la cellule de mesure vide. — Si cette cellule est bien construite, elle possède une capacité C_1 sans pertes appréciables, dont l'admittance est : $A_1 = j\omega C_1$. (1)

Nous voulons connaître C_1.

L'admittance d'entrée A_2 de l'ensemble ligne-cellule est :

$$A_2 = j\omega C_2 \qquad (10)$$

en désignant par C_2 la diminution que l'on a dû donner à la capacité étalonnée du dispositif de mesure pour compenser A_2.

Les relations (7), (8), (9) et (10) nous donnent en fonction des grandeurs C_2 et C_{20} mesurées, puisque $a_{20} = A_{20}Z_c$, $a_1 = A_1 Z_c$ et $a_2 = A_2 Z_c$,

$$A_1 = \frac{A_2 - A_{20}}{1 - A_2 A_{20} Z_c^2}, \qquad (11$$

$$C_1 = \frac{C_2 - C_{20}}{1 + C_2 C_{20} Z_c^2 \omega^2}, \qquad (12)$$

La capacité terminale C_1, capacité de la cellule vide, est donc connue à partir des valeurs mesurées C_{20} de la capacité d'entrée de la ligne ouverte et C_2 de la capacité d'entrée de l'ensemble cellule + ligne.

Il est nécessaire de connaître en outre ω et Z_c. En fait ω est toujours connu (par exemple avec un ondemètre ou par comparaison avec un générateur HF étalonné) puisque l'on ne fait pas de mesure de permittivité sans connaître la fréquence des oscillations employées. Quant à l'impédance caractéristique Z_c nous verrons plus loin comment la déterminer.

c) On remplit la cellule avec la substance a étudier. — La permittivité de cette substance étant : $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, l'admittance terminale, admittance de la cellule pleine, est alors :

$$A'_1 = \varepsilon A_1 = j\omega C_1 \varepsilon' + \varepsilon'' \omega C_1 = \sigma'_1 + j\omega C'_1 \qquad (13)$$

en posant :

$$\varepsilon' C_1 = C'_1 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon'' \omega C_1 = \sigma'_1.$$

Par lectures de C'_2 et σ'_2 sur l'appareil de mesure, on obtient la nouvelle admittance d'entrée :

$$A'_2 = \sigma'_2 + j\omega C'_2.$$

On déduit alors A'_1 de A'_2 par (14) :

$$A'_1 = \frac{A'_2 - A_{20}}{1 - A'_2 A_{20} Z_c^2} \qquad (14)$$

ou

$$a'_1 = \frac{1 - a'_2 a_{20}}{a'_2 - a_{20}} \qquad (15)$$

On tire de (13) et (14) :

$$C'_1 = \frac{(C'_2 - C_{20})(1 + \omega^2 C'_2 C_{20} Z_c^2) + C_{20} \sigma'^2_2 Z_c^2}{(1 + \omega^2 C'_2 C_{20} Z_c^2)^2 + (\omega C_{20} \sigma'_2 Z_c^2)^2} \qquad (16)$$

$$\sigma'_1 = \sigma'_2 \frac{1 + \omega^2 C_{20}^2 Z_c^2}{(1 + \omega^2 C'_2 C_{20} Z_c^2)^2 + (\omega C_{20} \sigma'_2 Z_c^2)_2}. \qquad (17)$$

L'avantage que les formules (12), (16) et (17) établies sans faire d'approximation présentent sur les procédés graphiques, est de permettre le calcul exact de la constante diélectrique ε' et de l'absorption diélectrique ε'' de la substance étudiée, on peut ainsi obtenir au moins un chiffre significatif de plus :

$$\varepsilon' = C_1'/C_1 \qquad (18)$$

$$\varepsilon'' = \sigma_1'/\omega C_1 \qquad (19)$$

Il est intéressant de donner une interprétation physique simple de ces formules. Plaçons-nous dans le cas où les pertes sont faibles, on a alors :

$$C_1' \# \frac{C_2' - C_{20}}{1 + \omega^2 C_2' C_{20} Z_c^2}, \qquad (20)$$

$$\sigma_1' \# \sigma_2' \frac{1 + \omega^2 C_{20}^2 Z_c^2}{(1 + \omega^2 C_2' C_{20} Z_c^2)^2}. \qquad (21)$$

Au prix d'une approximation valable tant que la longueur d de la ligne est très inférieure à $\lambda/4$, on peut remplacer $C_{20}Z_c^2$ par L, coefficient de self-induction de la ligne. En effet, dans (11),

$$A_{20}Z_c = a_{20}Z_c = \sqrt{\frac{l}{c}}\,\text{th}\,\gamma d \neq j\omega\, d\sqrt{lc}\,\sqrt{l/c} = j\omega L$$

et l'on a :

$$C_1' = \frac{C_2' - C_{20}}{1 + LC_2'\omega^2}, \qquad (22)$$

$$\sigma' = \sigma_2' \frac{1 + LC_{20}\omega^2}{(1 + LC_2'\omega^2)^2}. \qquad (23)$$

Ceci nous montre que c'est la self-induction L de la ligne de jonction qui nous empêche d'admettre, comme aux fréquences basses, que l'admittance terminale a_1' soit la différence $a_2' - a_{20}$ des deux admittances d'entrée. On ne peut donc prendre simplement $\sigma_1' = \sigma_2'$ et $C_1' = C_2' - C_{20}$ ce qui donnerait, comme on va le voir, des valeurs d'autant plus erronées que la fréquence est plus élevée. On a intérêt à choisir une ligne courte et d'inductance linéique faible.

Effet de la ligne sur les valeurs observées C_2' et σ_2'. — Au lieu de tirer de (14) les grandeurs inconnues C_1' et σ_1' en fonction des grandeurs mesurées C_2' et σ_1', on peut faire le contraire et l'on obtient :

$$C_2' = \frac{(C' + C_{20})(1 - \omega^2 C_1' C_{20} Z_c^2) - C_{20}\sigma_1'^2 Z_c^2}{(1 - \omega^2 C_1' C_{20} Z_c^2)^2 + (\omega C_{20}\sigma_1' Z_c^2)^2}, \qquad (24)$$

$$\sigma_2' = \sigma_1' \frac{1 + \omega^2 C_{20}^2 Z_c^2}{(1 - \omega^2 C_1' C_{20} Z_c^2)^2 + (\omega C_{20}\sigma_1' Z_c^2)^2}. \qquad (25)$$

Admettons pour le moment que C_1' et σ_1' soient indépendants de la fréquence. Quand ω varie, la courbe de description de l'admittance terminale $A_1' = \sigma_1' + j\omega C_1'$ est alors la droite verticale d'abscisse σ_1'. Par contre, à cause de la présence de la ligne de jonction, la courbe de description de l'admittance A_2' est une spirale, comme on le verrait par (24) et (25) en y remplaçant C_{20} par sa valeur tirée de (2). Dans la pratique, seul un arc Γ de la première spire de cette spirale correspond aux conditions des mesures au-dessous de 50 MHz, et sur cet arc on peut considérer C_{20} comme constant. La première résonance de la ligne de mesure et de la cellule pleine a lieu lorsque $C_1'C_{20}Z_c\,\omega^2 = 1$.

Aux très basses fréquences, on prend $A_1' = A_2' - A_{20}$, ce qui revient à faire subir à chaque point de Γ une translation parallèle à l'axe des ordonnées. Si à des fréquences dépassant 500 KHz on prend encore

$$C_1' = C_2' - C_{20} \quad \text{et} \quad \sigma_1' = \sigma_2'$$

on commet des erreurs de plus en plus fortes à mesure que la fréquence croît. Même aux fréquences basses, la présence de pertes élevées entraînerait une erreur due au terme $- C_{20}\sigma_1'^2 Z_c^\circ$ du numérateur de (24).

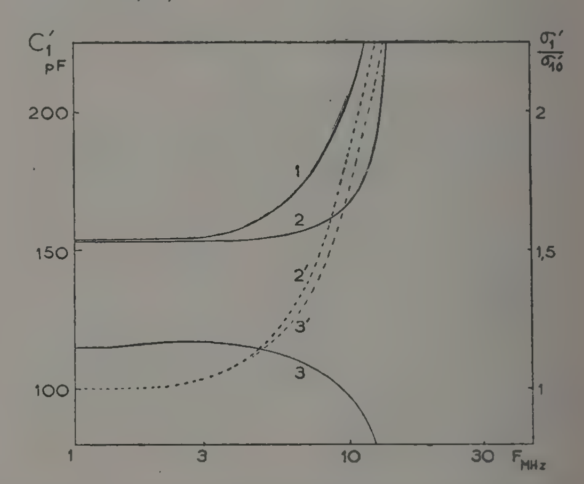


Fig. 2. — Pour toutes ces courbes, $C_{20} = 70$ pF, $Z_c = 70\ \Omega$.

Courbe 1 : C_1' avec $\sigma_{10}' = 0$.
Courbe 2 : C_{10}' avec $\sigma_{10}' = 10^{-4}$.
Courbe 2' : $\sigma_{10}'/\sigma_{00}'$ avec $\sigma_{10}' = 10^{-4}$.
Courbe 3 : C_{10}' avec $\sigma_{10}' = 10^{-2}$.
Courbe 3' : σ_1'/σ_{10}' avec $\sigma_{10}' = 10^{-2}$.

La figure 2 représente dans le cas où $C_1' = 154$ pF, est relié au dispositif de mesure par une ligne de $C_{20} = 72$ pF, $Z_c = 70\ \Omega$, les valeurs erronées de C_1' et σ_1' que l'on obtiendrait en admettant que l'on a encore $A_1' = A_2' - A_{20}$. On voit qu'au delà de 3 MHz les erreurs deviennent considérables, et qu'une conductance élevée en shunt ferait croire à une valeur de C_1' trop faible.

Calcul plus direct de la permittivité. — Si l'on doit effectuer de nombreuses mesures, l'emploi des formules (12), (16) et (17) pour détermi-

ner la permittivité $\varepsilon' - j\,\varepsilon''$ est assez long. On gagnerait du temps, au détriment de la précision, par les procédés graphiques sus-mentionnés. On peut cependant mener un peu plus directement le calcul de ε en introduisant une « permittivité apparente » ε_a complexe :

$$\varepsilon_a = \varepsilon'_a - j\varepsilon''_a = \frac{A'_2 - A_{20}}{A_2 - A_{20}} = \frac{a'_2 - a_{20}}{a_2 - a_{20}}. \qquad (26)$$

La « permittivité apparente » ε_a s'obtient immédiatement à partir de différences de lectures sur l'appareil de mesure.

Dans une série de mesures à fréquence $\omega/2\pi$ fixe, avec une cellule et une ligne de jonction données, seul a'_2 change : par exemple avec la température ou avec la nature de la substance étudiée. La permittivité vraie est : $\varepsilon = A'_1/A_1 = a'_1/a_1$.

En éliminant a'_1, a_2 et a'_2 à l'aide de (7), (15) et (26) nous trouvons :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_a}{1 - a_1 a_{20}\,(\varepsilon_a - 1)}. \qquad (27)$$

L'intérêt de cette expression est que l'on peut calculer (à fréquence donnée) — $a_1 a_{20}$ une fois pour toutes. C'est un nombre réel positif k

$$k = C_1 Z_c \omega \operatorname{tg} \omega d/v = \omega^2 C_1 C_{20} Z_c^2 \# L C_1 \omega^2.$$

Détermination de l'impédance caractéristique ou de k. — Pour effectuer dans (12), (20) et (21) les corrections nécessaires ou pour évaluer k, il faut connaître l'impédance caractéristique Z_c de la ligne. On y arrive de plusieurs manières : mesures séparées de la capacité et du coefficient de self-induction d'une longueur suffisante de câble identique à celui dont est constituée la ligne et application de la relation : $Z_c^2 = L/C$, mesure de l'impédance d'une longueur donnée de câble à plusieurs fréquences....

Cependant, il est bien commode d'évaluer $k = -a_1 a_{20}$ dans les conditions mêmes des expériences. On remplira la cellule avec un liquide tel que le benzène de constante diélectrique ε_0 connue et n'ayant pas de pertes. La mesure de la permittivité apparente ε_{0a} qui est alors réelle s'effectue facilement par des lectures de capacité qui déterminent les trois admittances d'entrée A_{20}, A_2 et A'_2 (formule 26). Lorsque ε_{0a} est ainsi déterminé, on a d'après (27) :

$$k = -a_1 a_{20} = (\varepsilon_{0a} - \varepsilon_0)/(\varepsilon_{0a} - 1).$$

On portera cette valeur de k dans (27), ce qui permettra de déduire pour une substance quelconque la permittivité vraie ε, à partir de la permittivité apparente ε_a.

Formules de correction pour la permittivité. — On peut alors tirer de (27) les expressions désirées de ε' et ε'' en fonction de ε'_a, ε''_a et k fournis par les mesures d'admittances d'entrée :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_a(1-k) + k(\varepsilon_a'^2 + \varepsilon_a''^2)}{(1 + k\varepsilon'_a - k)^2 + k^2\varepsilon_a''^2}, \qquad (28)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_a \frac{1-k}{(1 + k\varepsilon'_a - k)^2 + k^2\varepsilon_a''^2}. \qquad (29)$$

Aux fréquences basses, k est petit et l'on aurait $\varepsilon' = \varepsilon'_a$ et $\varepsilon'' = \varepsilon''_a$. Lorsque la fréquence s'élève, il devient nécessaire de tenir compte de k (c'est-à-dire de la self de la ligne de jonction), on pourra écrire au premier ordre en k près :

$$\varepsilon' = \varepsilon'_a - k(\varepsilon_a'^2 - \varepsilon_a''^2 - \varepsilon'_a), \qquad (30)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_a - k\varepsilon''_a\,(2\varepsilon'_a - 1). \qquad (31)$$

Ordre de grandeur des corrections. — Considérons, pour fixer les idées, le cas d'une cellule de mesure dont la capacité à vide est $C_1 = 17{,}6$ pF et d'un câble de jonction long de 70 cm (pour mesures à basse température) ayant une capacité $C_{20} = 71{,}7$ pF et une impédance caractéristique $Z_c = 70{,}33\ \Omega$. Dans ces conditions

$$k = 2{,}46 \times 10^{-4}\,(F_{\text{MHz}})^2,$$

les formules approchées [30] et [31] peuvent remplacer [28] et [29] avec des erreurs inférieures à 0,05 % à 3 MHz et à 3 % à 10 MHz si ε' et ε'' ne dépassent pas 5.

Avec cette même cellule et ce même câble, nous allons calculer les valeurs observées « apparentes » de ε'_a et ε''_a pour une substance de constante diélectrique vraie $\varepsilon' = 5$. On utilisera les relations suivantes obtenues à partir de (27) :

$$\varepsilon'_a = (1-k)\,[\varepsilon' - k(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)]/[(1 - k\varepsilon')^2 + k^2\varepsilon''^2], \qquad (32)$$

$$\varepsilon''_a = \varepsilon''\,(1-k)/[(1 - k\varepsilon')^2 + k^2\varepsilon''^2]. \qquad (33)$$

Nous avons considéré les trois cas suivants : substance sans pertes $\varepsilon'' = 0$, substance de $\varepsilon'' = 1$, substances à fortes pertes $\varepsilon'' = 10$.

F(MHz)		1	3,16	10	12,7	20	24,8	27,9	28,6
$\varepsilon'' = 0.$	ε'_a	5,004	5,04	5,44	5,98	7,67	18	115	
$\varepsilon'' = 1.$	ε'_a	5,0038	5,038	5,417	5,94	7,33	11,2	0	
	ε''_a	1,0018	1,018	1,209	1,49	2,51	10,6	19,3	
$\varepsilon'' = 10.$	ε'_a	4,984	4,834	2,88	0				
	ε''_a	10,018	10,178	11,52	12				

Représentation au moyen du diagramme de Cole et Cole. — Dans la réalité, c'est une approximation trop primitive que de considérer comme nous l'avons fait ci-dessus ε' et ε'' ou C_1' et σ_1' comme indépendants de la fréquence pour estimer les erreurs commises en prenant $\varepsilon' = \varepsilon_a'$ et $\varepsilon'' = \varepsilon_a''$. La constante diélectrique ε' et l'absorption ε'' varient toutes deux avec la fréquence et Cole et Cole ont montré [6] l'intérêt du diagramme obtenu en portant à chaque fréquence ε' en abscisse et ε'' en ordonnée.

Considérons une substance suivant la théorie de Debye :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \qquad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}\omega\tau$$

son diagramme de Cole et Cole est un demi-cercle de diamètre $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$. Si l'on négligeait les corrections dues à la ligne (sauf sa capacité) on tracerait le diagramme de Cole et Cole avec ε_a' et ε_a'' au lieu de le tracer avec ε' et ε''. Les formules (32) et (33) où k, ε' et ε'' dépendent de la fréquence (ces deux dernières quantités suivant les formules de Debye ci-dessus) montrent quel diagramme l'on obtiendrait avec ε_a' et ε_a''. Les calculs se font assez facilement en prenant comme variable $x = \omega\tau$ et comme paramètre $\alpha = C_1 C_{20} Z_c^2/\tau^2$.

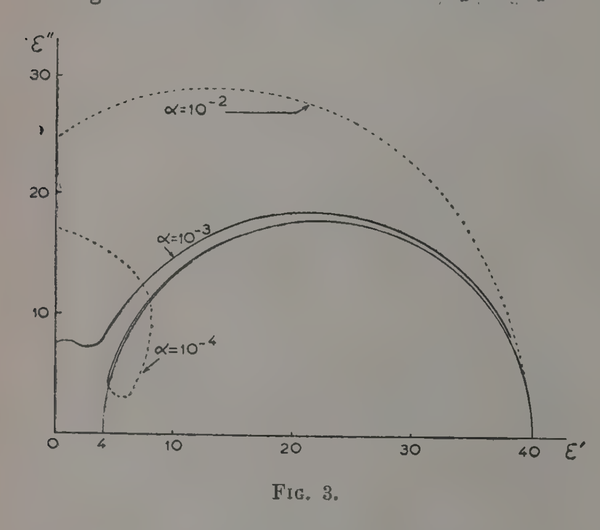


Fig. 3.

Nous avons choisi deux exemples :

a) Figure 3. — $\varepsilon_s = 40$, $\varepsilon_\infty = 4$. On a donné à α les valeurs 10^{-4}, 10^{-3} et 10^{-2}.

b) Figure 4. — $\varepsilon_s = 12$, $\varepsilon_\infty = 2$. On a donné à α les valeurs 10^{-4}, 5.10^{-4}, 10^{-3} et 10^{-2}.

On voit que ε_a suit d'autant plus loin vers la gauche le demi-cercle de Debye que α est plus petit et que lorsque la résonance de la ligne se produit ε_a' et ε_a'' varient extrêmement vite.

Conclusion. — Nous avons à dessein supposé la ligne de jonction déjà relativement longue pour bien mettre en évidence la nécessité de tenir correctement compte de cette ligne pour évaluer ε' et ε'', soit graphiquement soit au moyen des formules que nous avons données. Bien souvent, les pertes sont assez faibles pour que l'on puisse utiliser les formules (30) et (31), qui ne sont qu'approchées mais très simples.

Si les pertes sont élevées, on obtiendra une précision plus grande en déterminant k par étalonnage avec du benzène et utilisant les formules (28) et (29). Dans presque tous les cas, il ne faudra pas oublier qu'il est indispensable d'effectuer au delà de 1 MHz les corrections de ligne que nous avons indiquées car elles dépassent de beaucoup les erreurs de lecture des appareils.

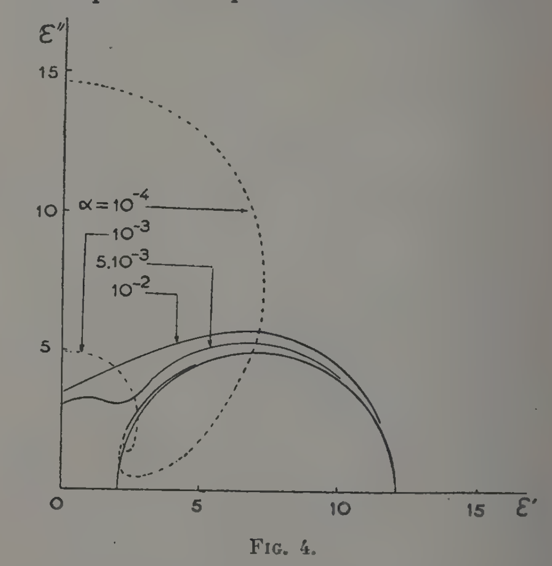


Fig. 4.

Manuscrit reçu le 27 juin 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Terman (F. E.) et Pettit (J. M.), *Electronic Measurements*, Mc Graw Hill, New-York, 1952, 612.
[2] Waldman (M. H.) et Mc Intosh (R.), *Canadian J. Chem.*, 1955, **33**, 268.
[3] Hartshorn (L.) et Ward (W. H.), *J. Inst. Electr. Eng.*, London, 1936, **79**, 597.
[4] Smith (P. H.), *Electronics*, 1939, **12**, 29 (janv.) et 1944, **17**, 130.
[5] Guillien (R.), *Onde Électrique*, décembre 1955, **35**.
[6] Cole (K.) et Cole (R.), *J. Chem. phys.*, 1941, **9**, 341.

AMÉLIORATION DE LA MÉTHODE DES COINCIDENCES APPLIQUÉE A L'ÉTALONNAGE DE L'INTENSITÉ RADIOACTIVE MESURE DE SOURCES COMPRISES ENTRE 5 ET 50 μC).

Par Mme SIMONE VUCCINO,
Laboratoire Curie, Institut du Radium.

Sommaire. — On étudie les possibilités de la méthode des coïncidences appliquée à l'étalonnage absolu de sources d'intensité comprise entre 5 et 50 μC.

Les causes principales d'erreurs sont déterminées ainsi que les conditions qui limitent la précision de la méthode.

Une installation à coïncidences est décrite, pouvant fonctionner avec un temps de résolution de 3×10^{-7} s, et on donne les résultats des étalonnages de sources de Co^{60}, Sc^{46}, Na^{24}, Na^{22}, Au^{198} d'intensité supérieure à 10 μc.

Les travaux connus [1, 6, 7, 9, 10, 13, 14, 15] sur l'étalonnage absolu de la radioactivité ont porté essentiellement sur des sources de très faibles intensités radioactives, inférieures au microcurie. Dans les laboratoires de mesures étrangers, ainsi que celui du C. E. A., à Châtillon, la méthode la plus utilisée ces derniers temps, celle du compteur 4π G. M., ne permet des mesures qu'à des taux de comptage d'environ 40 000 c/m auxquels correspond pour un angle 4π une intensité d'environ 1/100 de μc.

La méthode des coïncidences β — γ utilisant les compteurs G. M. est très limitée dans l'étalonnage de sources intenses à cause du taux de comptage qui ne peut dépasser 1 0000 C/mn au compteur G. M. Dans une étude effectuée précédemment au Laboratoire Curie, sur l'étalonnage absolu en coïncidences de sources de ^{60}Co, ^{24}Na, et ^{46}Sc, nous avons utilisé des sources dont l'intensité était inférieure au microcurie [16]. Cette première étude suivie d'une autre sur l' ^{198}Au et le ^{22}Na (à paraître) nous a permis de déterminer les avantages de la méthode des coïncidences pour l'étalonnage absolu de sources dont les schémas de désintégration ne sont pas trop complexes. Des sources plus intenses de ces mêmes isotopes dont l'étalonnage avait fait l'objet de notre étude, étaient comparées à un étalon du radium à l'aide d'une chambre d'ionisation pour rayons γ (remplie d'argon) ; ceci dans le double but de permettre, d'une part, la mesure rapide en valeur relative d'une source de l'un des isotopes étudiés, et d'autre part, la mesure de sources radioactives intenses, (de 30 μC environ). Les sources radioactives dont l'intensité dépassait le μc posaient un problème en ce qui concerne l'évaluation de leur intensité ; on la déterminait en valeur relative par comparaisons successives à l'aide de sources d'intensité décroissante jusqu'au recoupement avec l'étalon primaire qui, lui, était étalonné en valeur absolue. Une autre méthode, plus précise, consiste à préparer l'étalon avec une partie aliquote d'une même solution utilisée pour la préparation de la source intense.

Nous nous sommes efforcés au Laboratoire Curie d'étudier les possibilités d'étalonnage *en valeur absolue* de sources supérieures à 5 μC. Ceci, d'une part, pour améliorer sensiblement les possibilités des étalonnages absolus, d'autre part, pour permettre de comparer directement à la chambre d'ionisation les étalons primaires à des sources beaucoup plus intenses.

Conditions pour réaliser avec une bonne précision l'étalonnage absolu de sources radioactives supérieures à 5 μC. — En premier lieu il est nécessaire que les appareils enregistreurs de particules puissent mesurer sans pertes des taux de comptage élevés. Deuxièmement il faut pouvoir réduire, le plus possible, le temps de résolution, pour diminuer le nombre des coïncidences fortuites.

Nous n'entrons pas ici dans le détail du principe de la méthode qui est suffisamment connu et que nous étudions aussi dans le travail déjà cité [16], qu'il nous suffise de rappeler que la précision de la méthode dépend surtout du rapport des coïncidences fortuites et des coïncidences réelles, ainsi que des fluctuations possibles du temps de résolution et de l'erreur statistique de mesure. Si cette dernière devient d'autant plus négligeable que les taux de comptage sont plus élevés et que le temps de mesure est plus court, les deux premières causes augmentent avec l'intensité de la source mesurée.

En notant :

$N\beta$, le taux de comptage des particules β,

$N\gamma$, le taux de comptage des photons γ,

N_c, le taux des coïncidences,

N_{cf}, le taux des coïncidences fortuites,

$\mathcal{N}$, le nombre de désintégrations absolues.

alors,

$$N\beta = \mathcal{N}\rho\beta, \qquad N\gamma = \mathcal{N}\rho\gamma, \qquad N_c = \mathcal{N}\rho\beta\,\rho\gamma \cdot \tag{1}$$

$$N_{cf} = 2\,\tau \times N\beta \times N\gamma = 2\,\tau\,\mathcal{N}^2\rho\beta\,\rho\gamma \tag{2}$$

où τ = temps de résolution du sélecteur à coïncidences, ρ_β, ρ_γ, les rendements des compteurs pour toutes les particules β et γ provenant de la source, et qui dépendent de l'efficacité du compteur et de l'angle solide de mesure.

En faisant le rapport :

$$\frac{N_{cf}}{N_c} = \frac{2\tau\mathcal{N}^2\rho\beta\,\rho\gamma}{\mathcal{N}\rho\beta\,\rho\gamma},$$

On trouve finalement :

$$\frac{N_{cf}}{N_c} = 2\tau\mathcal{N}. \qquad (3)$$

Ainsi on voit, d'après cette relation (3), que le rapport des coïncidences fortuites et des coïncidences réelles ne dépend que du temps de résolution de l'amplificateur à coïncidences τ, et du nombre absolu de désintégration $\mathcal{N}$. Ce rapport ne dépend donc pas des taux de comptage qu'on peut faire varier, soit en éloignant la source des compteurs, soit en discriminant l'amplitude des impulsions.

Les relations (1), (2) et (3) montrent clairement que ce rapport reste constant quels que soient les angles solides utilisés (donc les distances), puisque autant les coïncidences vraies que les coïncidences fortuites varient pareillement en fonction des rendements, qui, eux, sont fonction des angles solides.

Le rapport coïncidences fortuites coïncidences à vraies reste constant jusqu'aux plus petites valeurs des angles solides.

Pratiquement, même sans aucune source de rayonnements, il existe toujours un nombre très faible de coïncidences fortuites provenant du bruit de fond de l'appareil et qui est constant.

Nous avons entrepris de déterminer la forme de la fonction exprimant la variation des taux de comptage en fonction de la distance pour un rayonnement γ d'une énergie donnée.

Nous avons trouvé que la somme des taux de comptage est une fonction exponentielle de la distance de la forme :

$$\theta = C\lambda^{-x}.$$

La fonction inverse étant une fonction logarithmique de la forme :

$$-\log_{10}\theta = Ax + B$$

qui représente une droite, on a déterminé graphiquement la valeur de chacune des constantes arbitraires A et B.

Donc, si l'on veut étalonner des sources intenses où le nombre absolu de désintégration est grand, il faut diminuer le temps de résolution pour que le rapport $\frac{N_{cf}}{N_c}$ reste faible, et obtenir une bonne précision.

En conséquence nous nous sommes efforcés d'améliorer la méthode des coïncidences en réalisant une installation qui permette d'augmenter sensiblement le taux de comptage des compteurs G. M. à angle 2π ; de réduire le temps de résolution de l'ampli à coïncidences sans introduire des pertes de coïncidences et aussi de délimiter la précision de la méthode.

Réalisation d'une installation à coincidences pour l'étalonnage absolu utilisant un temps de résolution inférieur à $1{\cdot}10^{-6}$ s. — La première question qui s'est posée, était d'arriver à améliorer le plus possible le taux de comptage sur la voie β. Dans ce but nous avons adopté à la sortie du compteur G. M. un dispositif interrupteur de décharges conçu au Laboratoire des Constructions Électriques du C. E. A. [18]. Ce dispositif consiste en un monovibrateur rapide qui, limitant la propagation de la décharge dans le compteur à un temps inférieur à 10^{-7} s, réduit le temps mort du compteur ainsi que les impulsions parasites et permet d'augmenter d'un facteur 10 le taux de comptage d'un compteur G. M.

D'autres auteurs [2, 3, 4, 5, 12] ont conçu dans le même but des schémas basés sur des principes différents, nous avons préféré adopter celui de MM. Picard et Rogozinski, à cause de la simplicité de son schéma de structure et de son fonctionnement ; en plus, il n'introduit pas de retard dans le parcours du signal et améliore le palier du compteur.

Sur la voie γ nous avons employé un compteur à scintillations avec un cristal de NaI, suivi d'un photomultiplicateur à 9 + 1 étages, type 5 819 de Radio Corp. of America. Pour l'étude des coïncidences γ — γ, un autre compteur à scintillations identique, était utilisé sur la deuxième voie γ. Le sélecteur à coïncidences était construit au C. E. A. d'après le schéma conçu par G. Valladas [17].

Comme temps de résolution de l'ampli à coïncidences, nous avons utilisé des valeurs variant entre 3×10^{-7} s pour des sources supérieures à 5 μc et pour des sources inférieures à cette intensité, des temps de résolution d'environ 6×10^{-7} s et même supérieurs.

Nous avons pu utiliser également et avec les mêmes avantages, soit l'installation à 2 P. M. soit celle à un P. M. et un G. M. à rendement amélioré. Ceci grâce au dispositif électronique monté avec le G. M. dont nous avons parlé plus haut, qui en dérivant l'impulsion et en limitant la décharge dans le compteur, nous a donné le moyen d'utiliser des temps de résolution aussi courts qu'avec une installation à 2 P. M. et des taux de comptage aussi élevés.

Ce qui limite la valeur du temps de résolution des coïncidences, c'est en premier lieu le temps de montée de l'impulsion dans le compteur qui est d'environ 4×10^{-7} s ainsi que dans le cristal de

INa, dans ce dernier, le temps de montée de l'impulsion étant d'environ $2{,}6 \times 10^{-7}$ s. Dans notre cas, nous sommes en plus limités par le fonctionnement de l'ampli à coïncidences lui-même qui n'est pas conçu pour être utilisé avec des temps de résolution inférieurs à 3×10^{-7} s. Avec une installation à coïncidences utilisant des compteurs G. M., ou même des photomultiplicateurs, mais avec des cristaux de INa on ne peut employer dans le cas des étalonnages absolus des temps de résolution τ, inférieur à 3×10^{-7} s, pour les considérations suivantes :

Si τ est inférieur au temps de montée des impulsions qui passent dans chaque voie directe, le nombre de coïncidences *comptées* n'est plus indépendant de τ on ne compte des coïncidences réelles que celles survenues en un temps de 10^{-7} s. Le nombre de coïncidences perdues est alors égal à N_c perdues $= 2\,\tau N_1 N_2$; N_1, N_2 étant les taux des impulsions sur chaque voie directe. Les *coïncidences comptées* sont exprimées par :

$$N_c = \text{comptées} = N_c \text{ réelles} - (2\,\tau\, N_1 N_2).$$

En conséquence, la valeur du nombre absolu de désintégrations ne peut plus être réduit de la formule $\mathcal{N} = \dfrac{N_1 N_2}{N_c}$, ou, $\mathcal{N} = \dfrac{N_1 N_2}{2N_c}$, dans le cas coïncidences $\gamma - \gamma$ étudiées, puisque N_c est inférieur à la valeur réelle.

En utilisant un temps de résolution de 3×10^{-7} s, nous avons constaté qu'il fallait prendre des précautions dans la réalisation des circuits de l'installation, le moindre retard sur l'une des voies de comptage directes en β ou en γ a pour effet des pertes de coïncidences importantes. C'est pourquoi nous avons été amenés à diminuer le plus possible la constante de temps de chaque voie directe et à les régler pour que leurs valeurs concordent. Ainsi nous avons utilisé des résistances de charges de la plaque du P. M. de 100 000 Ω et des câbles de faibles impédances. A la sortie de chaque photomultiplicateur, l'impulsion était amplifiée grâce à un amplificateur linéaire à 4 lampes qui fonctionne dans une bande de fréquences de 3 megahertz, et peut donc amplifier sans distorsions des signaux avec un temps de résolution de 10^{-7} s.

Résultats des mesures. — Nous citons plus bas (voir tableau annexe) quelques exemples des résultats des étalonnages absolus, obtenus avec l'installation que nous avons décrit. Ces résultats nous ont permis de vérifier, dans certains cas, nos prévisions sur les possibilités de la méthode utilisant les coïncidences $\beta - \gamma$ ou $\gamma - \gamma$, pour l'étalonnage absolu de sources radioactives dont l'intensité était comprise entre 5 et 50 μC ainsi que le fonctionnement de l'installation conçue dans ce but.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Curie, sous la directon de Mme Irène Curie ; nous la remercions pour l'attention qu'elle a bien voulu lui accorder.

Manuscrit reçu le 22 juin 1955.

Nature de la source		Intensité en μC	Temps de résolution (en sec)	Taux de comptages en β et γ (coups/minute)	Taux de comptages en coincidences (coups/minute)	Distances de la source aux compteurs	Précision de la mesure obtenue (en %)
Coïncidences β — γ	^{198}Au	19	3×10^{-7}	35 000	54	8 cm	6,5
	^{46}Sc	15,8	—	32 000	67	11 cm	4,8
	^{24}Na	23,1	—	35 000	52	22 cm	6,5
	^{42}K	11	—	30 000	94	11 cm	3,6
	^{60}Co	20	—	36 000	60	15 cm	6
Coïncidences γ — γ	^{46}Sc	15,8	—	36 000	80	11 cm	4,5
	^{24}Na	23,1	—	35 000	59	22 cm	5,9
	^{60}Co	20	—	35 000	90	15 cm	6

BIBLIOGRAPHIE

[1] Barnothy et Forro, *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 415.
[2] Cook-Yarbourough, (E. H.), Florida (C. D.), *J. Sc. Instr.*, 1949, **26**, 124.
[3] Coolinge (B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 15.
[4] Den Hartog (H.), Muller (F. A.), *Physica*, 1950, **16**, 26.
[5] Elliot (H.), *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 369.
[6] Gleason (G. I.), Taylord (J. D.), Tabern (D. L.), *Nucleonics*, mai 1951, p. 12.
[7] Perry (W. E.), *Report Nat. Phys. Labor.* U. S. A.; July 1953.
[8] Picard (E.), Rogozinski (A.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 304.
[9] Putman (J. L.), *J. of Radiol.*, 1950, **23**, 265.
[10] Putman (J. L.), Report, Harwell H., 1953, **15**, 921.
[11] Putmann (J. L.), *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 312.
[12] Porter (W. C.), Ramsey (W. E.), *J. Franck, Inst.*, 1952, **254**, 155.
[13] Schutzmeister-Meyer (L.), Vincent (D. H.), Houtermans (F. G.), *Z. f. Physik*, 1952, **324**, 1.
[14] Seliger et Schwebel, *Nucleonics*, 1954, **12**, n° 7.
[15] Seliger et Cavallo, *J. Research Nat. Bur. Stand.*, 1951, **47**, 41.
[16] Vuccino (Mme S.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 462.
[17] Valladas (G.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 53.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CAPTURE DES ÉLECTRONS DU CORTÈGE PAR LES NOYAUX D'ATOMES : EFFET DES CORRÉLATIONS EXISTANT ENTRE LES POSITIONS DES ÉLECTRONS SUR LE RAPPORT ρ DE LA PROBABILITÉ DE CAPTURE L A CELLE DE CAPTURE K.

Par SIMONE ODIOT et RAYMOND DAUDEL,
Institut du Radium et Institut de Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité.

Sommaire. — On montre que cet effet, habituellement négligé, est très important pour les atomes légers puisque dans le cas du premier état triplet de l'hélium il conduit à obtenir pour ledit rapport une valeur environ 10 fois supérieure à celle qui résulte de la théorie de Marshak [1].
Dans le cas des atomes plus lourds, nous n'avons pu introduire toutes les corrélations. Il est probable que leur rôle s'atténue rapidement quand le numéro atomique croît. Dans le cas de l'argon, l'effet des corrélations de Pauli n'est plus que d'environ 25 %. Il conduit, en effet, à la valeur 0,10 pour le rapport ρ alors que la théorie simplifiée donne 0,08.

Introduction. — On a récemment souligné [2] le désaccord qui existe entre la valeur calculée et la valeur observée pour le rapport de la probabilité de capture L à la probabilité de capture K. La grandeur théorique est, généralement, très inférieure à la mesure que fournit l'expérience. Les meilleurs calculs réalisés jusqu'à présent [3] partent d'excellentes fonctions monoélectroniques [4], mais négligent totalement l'effet des corrélations existant entre les positions des électrons. On a, cependant, déjà attiré l'attention [5] sur le rôle que pourraient jouer ces corrélations dans divers phénomènes de radioactivité. P. Benoist [6] a montré que dans le cas du béryllium 7 l'introduction de termes correctifs (tenant notamment compte d'une partie des corrélations) dans la théorie habituelle de la capture e entraîne une augmentation de la valeur théorique de la capture L.

Nous voudrions présenter ici quelques nouveaux résultats montrant l'influence des dites corrélations sur la valeur théorique du rapport :

$$\rho = \frac{\text{Probabilité de capture } L}{\text{Probabilité de capture } K}.$$

Remarques générales sur la théorie de la capture électronique. — Rappelons tout d'abord que le langage utilisé dans ce domaine n'est pas très satisfaisant. Le terme capture K, par exemple, suggère l'image d'une capture par le noyau d'un électron K. Mais on sait que l'association d'une telle étiquette à un électron déterminé d'un atome est contraire au principe d'indiscernabilité d'après lequel tous les électrons d'un atome jouent, en moyenne, le même rôle. En fait, on observe la disparition d'un électron et la transformation d'un atome initial situé dans un certain état en un autre atome *dans un autre état*. Il est abusif de dire qu'un électron d'une certaine espèce a été capturé.

Soit alors Ψ_n la fonction d'onde électronique caractérisant l'état initial d'un atome de numéro atomique z et $\Psi_{n'}$ la fonction d'onde caractérisant l'état final de l'atome de numéro atomique $z - 1$ résultant de la capture. L'expérience permet la détermination de la probabilité $P_{n \to n'}$ de la transition :

$$\Psi_n \to \Psi_{n'}.$$

Il y a donc lieu de préciser d'abord quelles sont les transitions de cette nature qui sont habituellement désignées sous le nom de capture K, capture L, etc.

Cette classification est facilitée par l'emploi de la représentation approchée des fonctions d'onde à l'aide des orbitales φ_K, φ_L, φ_M... de la théorie du champ self consistent. Dans les cas simples on aura, en effet :

$$\Psi_n \# \text{ dét } (\varphi_{K\alpha}, \varphi_{K\beta} \cdots, \varphi_{P\alpha}, \varphi_{P\beta})$$

et

$$\Psi_{n'} \# \text{ dét } (\varphi'_{K\alpha}, \cdots \varphi'_{P\beta})$$

où $\Psi_{n'}$, contient une orbitale de moins que Ψ_n.

On pourra alors considérer que la transition correspond à une capture K, L, M, ... selon que Ψ'_n, contient respectivement une orbitale φ'_K, φ'_L, φ'_M ... de moins que Ψ_n.

C'est pourquoi on dit quelquefois qu'il serait mieux de parler de « trou K » que de capture K, car s'il est incorrect de dire qu'un électron d'un certain type est absorbé, on peut constater la modification électronique qui résulte de son départ.

Pour certaines transitions, cependant, cette méthode de classification ne convient pas. Considérons, en effet, la transition :

$$\Psi_{\text{Li}} \# \text{ dét } (\varphi_{K\alpha}, \varphi_{K\beta}, \varphi_{L\alpha}) \to \Psi_{\text{He}} \# \text{ dét } (\varphi'_{K\alpha}, \varphi'_{M\alpha}).$$

Elle évoque à la fois un trou K et un trou L et d'après la règle précédente, on peut tout aussi bien

la considérer comme une capture K ou une capture L.

Mais, en raison des moyens habituellement mis en œuvre par les expérimentateurs, on devra classer une telle transition parmi les captures K, car l'énergie d'excitation de l'atome final dépasse l'énergie dite « d'ionisation K ».

Finalement, pour construire une théorie reflétant le mieux les mesures expérimentales, nous devrons considérer comme capture K toutes celles qui correspondent à une énergie d'excitation de l'atome final supérieure à son énergie « d'ionisation K », puis comme capture L celles pour lesquelles ladite énergie d'excitation est comprise entre l'énergie d'ionisation K et l'énergie d'ionisation L... etc.

Divers types possibles d'approximations pour le calcul du rapport ρ. — Dans le cas des transitions permises, la théorie des perturbations conduit à admettre que la probabilité de la transition $\Psi_n \rightarrow \Psi_{n'}$ est proportionnelle à l'expression :

$$I = (W_0 + \quad {}_{nn'})^2 \left| \int \Psi'^*_n (2, 3 \ldots q) \; \Psi_n (0, 2, 3 \ldots q) \, d\tau_2 \ldots d\tau_q \right|^2$$

si W_0 note la différence entre les énergies des noyaux final et initial et $W_{nn'}$ celle des énergies corticales ([1]).

On peut évaluer les Ψ selon différentes approximations.

1° Une des plus simples consiste à utiliser des produits d'orbitales et à admettre l'identité entre une orbitale de l'atome initial et une orbitale de l'atome final.

On posera, par exemple :

$$\Psi_n (1, 2) = \varphi_K(1) \, \varphi_L (2)$$
$$\Psi'_{n'} (2) \quad = \varphi_L(2),$$

et l'on aura :

$$I = (W_0 + W_{nn'})^2 \, \varphi_K(0).$$

C'est la théorie de Marshak.

2° On peut adopter la même représentation des Ψ par des produits d'orbitales sans admettre l'identité des orbitales avant et après capture. On aura, par exemple :

$$\Psi_n (1, 2) = \varphi_K(1) \, \varphi_L(2),$$
$$\Psi'_{n'}(2) \quad = \varphi'_L(2),$$

d'où :

$$I = (W_0 + W_{nn'})^2 \, \varphi^2_K(0) \left| \int \varphi'_L \, \varphi_L \, d\tau \right|^2$$

Il semble que cette approximation n'avait jamais été utilisée jusqu'ici.

Dans ces deux premières approximations, on néglige totalement les corrélations entre les positions des électrons et on ne respecte pas le principe de Pauli, d'après lequel l'onde associée à des électrons doit être antisymétrique.

3° On peut représenter les Ψ par des déterminants, tout en admettant l'identité des orbitales initiales et finales. On respecte alors l'antisymétrie de l'onde et on introduit une partie des corrélations : celles dites « de Pauli ». Mais la formule donnant I est exactement la même que dans l'approximation 1.

4° Si, en introduisant les corrélations de Pauli on tient compte de la modification des orbitales pendant la capture, on obtient pour I une meilleure expression.

5° Enfin, on peut utiliser de meilleures représentations des Ψ telles que les fonctions de Hylleraas ou celles des interactions de configuration. On introduit alors *la presque totalité des corrélations.*

Quelques résultats de calcul. — Nous avons calculé le rapport ρ en introduisant dans les probabilités de capture K et L les seuls termes correspondant à l'ionisation K ou L, sans excitation supplémentaire.

Le rapport ρ prend alors l'aspect :

$$\rho = \frac{(W_0 + W_L)^2}{(W_0 + W_K)^2} \, \frac{\left| \int \Psi'^*_L \, \Psi_0 \, d\tau \right|^2}{\left| \int \Psi'^*_K \, \Psi_0 \, d\tau \right|^2}.$$

Si Ψ'_K et Ψ'_L notent les états finaux qui correspondent aux ionisations K et L, si l'on néglige les termes faibles liés aux captures L_p et si Ψ_0 note l'état initial. Nous allons analyser l'effet des différentes approximations possibles de Ψ sur la valeur du terme électronique :

$$A = \frac{\left| \int \Psi'^*_L \, \Psi_0 \, d\tau \right|^2}{\left| \int \Psi'^*_K \, \Psi_0 \, d\tau \right|^2}.$$

Le cas correspondant au plus petit numéro atomique est donné par l'hélium. Nous avons traité le cas où l'état initial est le premier état triplet. Cet exemple n'a qu'un intérêt théorique car les isotopes connus de l'hélium ne donnent pas lieu au phénomène de capture électronique.

Selon que l'on utilise le produit des fonctions monoélectroniques déterminées par Wilson et Lindsay [7] à l'aide de la technique du champ « self consistent » (approximation 2), le déterminant construit sur ces mêmes fonctions (approximation 4) ou la fonction de Hylleraas [2] (approximation 5), on obtient pour A les valeurs respectives : 0,038 ; 0,212 ; ou 0,379.

On voit que l'introduction des corrélations de Pauli multiplie par environ 5 la valeur de A, alors que l'introduction de toutes les corrélations porte à 10 la valeur de ce facteur.

P. Benoist [9] a trouvé que dans le cas du béryllium la valeur de A passe de 0,033 à une valeur comprise entre 0,073 et 0,11 quand on passe de l'approximation 1 à l'approximation 4. Nous

([1]) Voir par exemple P. Benoist (*loc. cit.*).

avons traité également le cas de l'argon. Les états initial et final sont représentés, soit par un produit des orbitales du champ self consistent de l'argon et du chlore [10] (approximation 2), soit par un déterminant construit sur ces orbitales (approximation 4). On trouve que la valeur de A passe de 0,08 à 0,10.

On peut donc résumer les résultats dans le tableau ci-dessous :

Valeur du numéro atomique	Valeur de A dans l'approximation				Facteur correctif	
	1	2	4	5	dû a la corrélation de Pauli	dû a la corrélation totale
2 (He).....		0,038	0,212	0,379	5	10
4 (Be)	0,033		0,090		3	
18 (A)......		0,080	0,100		1,25	

Conclusion. — L'effet des corrélations conduit donc toujours à une augmentation de la valeur calculée pour le rapport ρ. Cette augmentation est considérable pour les atomes légers. L'introduction de ces corrélations permet donc, en principe, le rapprochement des valeurs théoriques et expérimentales.

Dans le cas de l'argon, la valeur obtenue ici pour (0,10) s'accorde bien avec celle mesurée par Pontecorvo, Kirkwood et Hanna [11] (0,08) encore mieux avec celle de Langevin et Radvanyi [12] (0,010), mais s'écarte fortement du résultat de Kofoed-Hansen [13].

Mais l'effet de la corrélation de Pauli s'atténue rapidement lorsque ρ croît et ne peut suffire à expliquer les divergences signalées dans l'article de Radvanyi et qui concernent surtout les atomes lourds. Il resterait à déterminer l'effet des corrélation totales.

Nous avons vérifié que, par contre, *le choix de Ψ ne modifie jamais que très peu la probabilité totale de capture électronique*. Ce fait nous donne l'impression que le rapport ρ devrait être plus sensible à des modifications du cortège électronique que ne l'est la probabilité totale de capture *e*. Étant donné qu'il a été possible de modifier cette dernière sous des influences chimiques [14], nous sommes conduits à rechercher l'effet de ces mêmes influences sur le rapport de la probabilité de capture L à celle de capture K.

Nous tenons à remercier très vivement M. et Mme les Prs F. et I. Joliot, ainsi que MM. Avignon, Langevin, et Radvanyi avec lesquels nous avons pu avoir d'utiles discussions.

Manuscrit reçu le 18 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Marshak, *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 431.
[2] Radvanyi, *J. de Physique*, 1955, **16**, 509.
[3] Rose et Jackson, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 440.
[4] Reitz, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 10.
[5] Daudel (R.), et Jean (M.), *C. R. Acad. Sc.*, **229**, 354.
[6] Benoist-Gueutal (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 624-626 ; *Thèse*, 1953, 25.
[7] *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 681.
[8] *Z. Phys.*, 1929, **54**, 347.
[9] *Loc. cit.*
[10] Chlore : Hartree, Kronig et Petersen., *Physica*, 1934, **1**, 895.
Argon : Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **166**, 450.
[11] Pontecorvo, Kirkwood et Hanna, *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 982.
[12] Langevin et Radvanyi, *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **241**, 33.
[13] Kofoed-Hansen, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1045.
[14] Bouchez, Daudel et Daudel, Muxart., *C.R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 525 ; Leininger, Segré et Wiegand, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 897.

REVUE DES LIVRES

Cottrel (A. H.) (traduction A. Saulnier), **Métallurgie structurale théorique** (1 vol. 14 × 22 cm, 330 pages, Dunod, Paris, 1955, 2 450 F).

La « *Theorical Structural Metallurgy* » de A. H. Cottre. est un des livres de base de la Physique des Métaux.

L'auteur se met à la portée d'un lecteur ignorant des théories actuelles du solide, mais les expose avec une clarté telle que même le physicien non métallurgiste en fait aisément son profit.

Les six premiers chapitres traitent successivement de la structure de l'atome (définition des différents états quantiques), des lois de forces atomiques dans le cristal, de la structure cristalline et de la théorie électronique des métaux (zone de Brillouin, théorie des bandes, densité des états, cas particuliers des métaux de transition).

Les chapitres VII et VIII font appel à la thermodynamique. L'un est consacré à l'équilibre, l'autre au comportement thermique des métaux (conductibilité, transformations allotropiques, défauts de réseau, fusion, magnétisme.

Les chapitres suivants s'adressent plus particulièrement au métallurgiste et exposent les théories, généralement statistiques ou thermodynamiques, des phénomènes suivants : Structure des phases dans les alliages (les règles de Hume-Rothery expliquées par la théorie des zones) ; Énergie libre des phases dans les alliages ; Diagrammes d'équilibre ; Diffusion dans les métaux et les alliages (mécanisme de la migration atomique dans les cristaux) ; Transformations ordre-désordre dans les alliages ; Précipitation d'une phase par germination et croissance.

Répétons-le, cet ouvrage, fort bien traduit par A. Saulnier, n'intéresse pas que les métallurgistes.

Y. Le Corre.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

INTENSITÉ ET LARGEUR DE RAIES OU BANDES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE.

Par Mme J. VINCENT-GEISSE,
Laboratoires de Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Cette mise au point complète un exposé paru précédemment [1] sur le même sujet, la question ayant considérablement évolué en six ans au point de vue expérimental. Nous y avons joint une étude de la largeur de raie, car plusieurs travaux récents ont montré qu'intensité et largeur se déterminaient souvent simultanément.

Nous avions, dans un exposé précédent [1] (nous le désignerons par I) rappelé les travaux effectués sur les intensités de raies d'absorption dans l'infrarouge, aux points de vue théorique et expérimental et nous aboutissions aux conclusions suivantes : L'étude théorique de ce problème était bien avancée mais les mesures présentaient de telles difficultés qu'elles restaient peu nombreuses et peu précises et n'avaient tenté jusque là que des expérimentateurs curieux, sans but bien défini. La situation est maintenant inversée grâce à l'extraordinaire développement de la technique infrarouge. On dispose, à l'heure actuelle, de spectrographes nombreux, bien équipés, permettant des mesures rapides et précises. Les déterminations d'intensité effectuées pendant ces six dernières années sont plus nombreuses que dans toute la période précédente. C'est maintenant la théorie qui se trouve en retard, car on se heurte à de grosses difficultés mathématiques dès que l'on aborde des molécules qui ne sont plus très simples. D'autre part, la nécessité de mesurer des intensités se fait sentir dans plusieurs domaines et donne lieu à des utilisations nouvelles. Nous indiquerons donc, dans cet exposé, tous les travaux qui ont, à notre connaissance, paru depuis 1949 ; nous y joindrons ceux relatifs aux intensités de bandes, plusieurs mémoires étudiant les deux questions à la fois. Enfin nous traiterons un sujet que nous n'avions pas abordé la dernière fois, celui de la largeur des raies. La définition même de l'intensité suppose une raie de largeur finie ; plusieurs auteurs sont amenés à faire des hypothèses sur la forme de la raie et à introduire sa largeur dans leurs calculs d'intensités. Les deux questions se révèlent donc étroitement liées.

Nous partagerons cet exposé bibliographique suivant le schéma suivant :

- Calcul théorique des intensités.
- Calcul théorique des largeurs de raies.
- Mesure des intensités
  - des bandes de vibration des liquides,
  - des bandes de vibration rotation des gaz,
    - sans structure fine,
    - avec structure fine.
- Mesure des largeurs de raies
  - directe,
  - indirecte.
- Utilisation des mesures d'intensité.

Rappel de définitions. — *Coefficient d'absorption.* k_ν pour une radiation monochromatique de fréquence ν. Il est défini par la loi de Lambert :

$$E_t = E_i\, e^{-k_\nu x} \quad (1)$$

où E_i et E_t représentent les énergies tombant dans les mêmes conditions sur le récepteur en l'absence ou en présence du corps absorbant d'épaisseur x. k_ν ne dépend pas de x.

Largeur de raie. — Soit une raie d'absorption (*fig.* 1). Elle est caractérisée par une certaine fonction $k(\nu)$; en pratique, on a cherché quelles fonctions simples

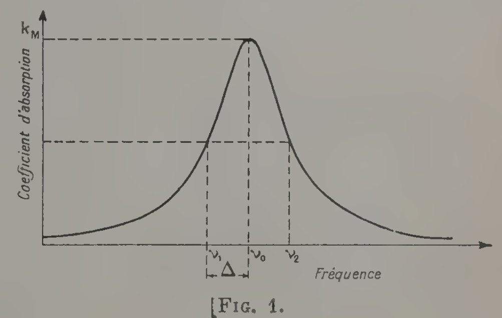


FIG. 1.

pouvaient le mieux représenter une raie ; les plus utilisées ont été celles de Lorentz et de Gauss.

Équation de Lorentz :

$$k = \frac{B}{\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2)$$

Équationde Gauss :

$$k = C\, e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2 \operatorname{Log} 2}{\Delta^2}} \quad (3)$$

Pour définir complètement une raie, il suffit d'indiquer sa forme générale, celle de Lorentz, par exemple, et de donner deux constantes dont l'une sera Δ, demi-largeur à mi-hauteur, et l'autre la valeur maximum de k par exemple ou l'intensité totale.

Il ne s'agit évidemment que d'une première approximation ; en réalité, aucune formule simple ne représente parfaitement une raie réelle. Étant donné, toutefois, que la dispersion des instruments actuels est trop faible pour permettre une étude directe de la forme des raies, cette approximation sera suffisante dans la plupart des problèmes considérés. S'il s'agit d'une bande au lieu d'une raie, on peut toujours parler de forme et largeur de cette bande mais il sera encore plus difficile de la représenter avec exactitude par une équation simple.

Intensité α. — Elle est définie comme l'intégrale du coefficient d'absorption

$$\alpha = \int_0^\infty k_\nu \, d\nu. \qquad (4)$$

En pratique k_ν est nul en dehors d'un petit intervalle $\nu_1 \nu_2$, et on peut prendre l'intégrale entre deux limites finies.

Absorption totale A, — C'est l'intégrale de l'énergie absorbée.

$$A = \int_0^\infty \left(1 - \frac{E_i}{E_t}\right) d\nu \qquad (5)$$

Quand x tend vers O, il existe une relation simple entre α et la limite de A. Bourgin [I,22] a montré que l'on avait

$$\alpha = \lim \left(\frac{A}{x}\right)_{x=0}. \qquad (6)$$

Unités. — Suivant que ν représente une fréquence ou un nombre d'onde, α s'exprime en cycles/cm ou en cm^{-2} (K^2 en employant la nouvelle notation). Dans cette deuxième hypothèse, on obtient, pour ν comme pour α, des nombres d'un ordre de grandeur commode. C'est pourquoi on utilise, dans tous les travaux récents sur les intensités, nombres d'ondes à la place de fréquence.

Calcul théorique des intensités. — La question a fait relativement peu de progrès ; si nous avons tout de même d'assez nombreux travaux à citer, ils concernent presque exclusivement les molécules diatomiques. Celles-ci présentent un regain d'intérêt, car elles interviennent dans l'atmosphère solaire et dans les flammes ; dans ces deux cas, on est en présence de hautes températures ; il intervient des états de nombres quantiques élevés et les approximations anciennes, valables dans les conditions habituelles du laboratoire, ne sont plus acceptables. Il nous faut citer en premier lieu, le travail de Crawford et Dinsmore [2] complétant celui, plus ancien, de Dunham [I, 55]. Ces auteurs calculent l'intensité des raies de la bande fondamentale et des deux premiers harmoniques ; ils tiennent compte des deux types d'anharmonicité, mécanique et électrique, de la variation de fréquence le long de la bande, de toutes les transitions de vibration $v \longrightarrow v + n$ et même de l'émission spontanée. Pour la distribution d'intensité à l'intérieur de la bande, le calcul n'apporte toutefois rien de nouveau, car il ne tient pas compte de l'interaction entre rotation et vibration, due à l'accélération de Coriolis ; or ce dernier terme ne peut être négligé dès que le nombre quantique de rotation n'est plus relativement petit. Ce travail a été récemment complété dans deux directions ; Herman et Shuler [3] calculent les intensités des transitions entre niveaux excités, au moyen d'un potentiel de Morse puis d'un développement en série de Mac Laurin, mais toujours sans tenir compte de la rotation. Herman et Rubin [4] puis Herman, Silverman et Wallis [5, 6] calculent l'interaction de rotation-vibration dans les raies de la bande fondamentale et des premiers harmoniques, les uns au moyen du potentiel de Morse, les autres en développant fonction potentielle et moment électrique en série au voisinage de la position d'équilibre. Nous ne reviendrons pas sur les formules générales maintenant bien connues (¹), mais nous dirons par contre quelques mots des résultats de ces différents calculs de perturbation qui présentent, en plus de l'intérêt pratique signalé plus haut, un évident intérêt théorique.

Désignons par γ la constante $\gamma = \dfrac{h}{4\pi^2 m\, r_e^2 \nu_e}$ où les lettres ont les significations suivantes :

h constante de Planck,

m masse réduite,

r_e valeur à l'équilibre de la distance des deux noyaux,

ν_e fréquence de vibration pour des mouvements infiniment petits.

Remarquons que si l'on écrit la fréquence de la n^e raie de la bande sous la forme $\nu = \nu_e \pm n\nu_r$, on a $\gamma = \dfrac{\nu_r}{\nu_e}$.

Oppenheimer [I, 49] avait trouvé pour la bande fondamentale un facteur correctif de la forme suivante

$$F_{K,K-1} = 1 + 4\gamma K \qquad F_{K-1,K} = 1 - 4\gamma K.$$

Nous voyons immédiatement que ce terme peut être nettement différent de 1, si K est assez grand et, de plus, qu'il donne toujours une correction de même sens ; l'intensité des raies de la branche R est diminuée et celle des raies de la branche P augmentée. Les travaux récents fournissent des résultats moins simples. Herman et Wallis [5] obtiennent

$$F_{K,K-1} = 1 + 4\gamma\theta K \qquad F_{K-1,K} = 1 - 4\gamma\theta k.$$

où $\theta = M_0/M_1 r_e$, M_0 et M_1 étant les deux premiers coefficients du développement du moment électrique dipolaire. Ce nouveau facteur θ peut être très différent de 1 et même négatif. Donc la correction sera positive ou négative suivant le signe de θ. Ce dernier résultat est important car, M_0 étant connu par ailleurs et M_1^2 calculé à partir de l'intensité globale de la bande, la mesure du facteur F, si elle est possible, donnera le signe de M_1. Enfin Herman et Rubin trouvent un terme correctif comprenant encore un facteur supplémentaire. Des mesures précises d'intensité de raie seraient utiles por confirmer l'une ou l'autre de ces théories.

Sur les molécules diatomiques, on trouve encore un travail de Ta You Wu [8] relatif à l'intensité de la

(¹) On peut voir par exemple à ce sujet la référence [7] Les considérations données dans cet article sont maintenant largement dépassées mais fournissent précisément l'aspect de la question avant les récents travaux théoriques

bande fondamentale et des premiers harmoniques de la molécule HD observées auparavant par Herzberg. Enfin Matossi [9] s'attaque à un problème différent : à partir de mesures d'intensité on peut obtenir la valeur numérique des premiers termes du développement du moment électrique ; mais jusqu'à présent, aucune comparaison avec la théorie n'était possible. Matossi les calcule pour un certain nombre de molécules très simples en considérant le modèle classique du dipôle et l'action de dipôles induits.

A part cela on ne rencontre plus que des travaux dispersés, se rapportant à quelques cas particuliers. En ce qui concerne les molécules comprenant plus de deux atomes, nous avons vu que déjà le calcul de l'intensité relative des raies présentait de grosses difficultés, même en négligeant toute interaction entre rotation et vibration. Gerhard et Dennison [10] calculent pratiquement, et d'une manière approximative, l'intensité des raies de vibration-rotation d'un rotateur symétrique, en remplaçant dans les formules générales, les sommations par des intégrales. Lide [11] et Allen [12] dans le cas de rotateurs légèrement asymétriques, donnent une extension des calculs de Cross, Hainer et King [I, 61]. Enfin, en ce qui concerne l'intensité des bandes de vibration, on trouve le travail de Nielsen [13] relatif aux bandes du groupement CO_3, et celui de Higgs [14] s'appliquant aux molécules en forme d'hélice infinie, Crawford [15] détermine la relation qui existe entre les intensités des bandes de deux molécules isotopiques. Eggers [16] explique l'anomalie d'intensité présentée par les bandes fondamentales de l'éthylène au moyen de l'intervention de termes électroniques.

Le grand problème qui reste à résoudre est celui de l'intensité des bandes de combinaison ; il n'a été tenté que dans des cas particuliers. Eggers et Crawford [17], par exemple, ont déterminé l'intensité de plusieurs harmoniques et bandes de combinaison des molécules CO_2 et N_2O.

Calcul théorique des largeurs de raies. — Le problème a donné lieu à une abondante littérature. En effet, le nombre de causes provoquant l'élargissement des raies est assez élevé. Suivant la molécule étudiée, les conditions physiques, la région du spectre envisagée, l'une ou l'autre de ces causes prédomine. La question de la largeur des raies de vibration-rotation n'est qu'un cas particulier de ce vaste problème, et nous nous contenterons ici, un peu arbitrairement, de citer les auteurs qui ont étudié spécialement le cas des raies dans le spectre infrarouge.

Nous ferons toutefois une exception en faveur de Lorentz [18]. Celui-ci a été le premier à calculer l'élargissement causé par les collisions et la forme de la raie correspondante, à laquelle son nom reste attaché est celle que l'on a observée le plus souvent en infrarouge.

Dennison [I, 25] a montré que les raies observées s'interprétaient bien en supposant que l'élargissement était dû à l'interruption du mouvement des atomes par les chocs moléculaires ; la forme de raie proposée se rapproche de celle de Lorentz.

Dans le cas de molécules fortement polaires, le problème se complique et la largeur de raie, beaucoup plus grande que le laisserait prévoir le seul effet de Lorentz, résulte de nombreuses interactions moléculaires, et n'est pas la même pour toutes les raies d'une même bande. Watson et Margenan [19] montrent que l'effet d'alignement des dipôles explique à lui seul la largeur des raies de HCN. Lindholm [20] y ajoute la résonance de rotation et trouve que, pour HCl, il faut de plus tenir compte de l'effet d'induction et des forces de dispersion de London. Foley [21] reprend ces différents calculs sur les bases de la nouvelle mécanique quantique, et les applique au cas particulier de HCN. Anderson [22] calcule, dans le cas de HCN et HCl, les effets de la résonance de rotation et de l'alignement des dipôles par un procédé donnant une meilleure approximation que celui de Lindholm ; il tient compte du fait que des transitions peuvent être provoquées par des collisions entre molécules. Enfin Matossi [23] montre que la largeur des raies de la vapeur d'eau s'explique par le seul phénomène de couplage des oscillateurs.

D'une manière générale, la forme d'une raie de vibration rotation dans l'infrarouge est représentée avec une approximation suffisante, par la formule de Lorentz (2). Celle-ci, rigoureuse en principe lorsque l'effet des chocs prédomine, est encore acceptable lorsque d'autres causes d'élargissement s'ajoutent à la première.

Mesure des intensités. — Nous avions déjà vu qu'elle présentait de grosses difficultés. En effet les formules (1) et (4) donnent la méthode théorique de mesure des intensités. Si, dans une position donnée du spectrographe, le rayonnement qui tombe sur la pile peut être considéré comme monochromatique, on mesure k en chaque point, et ensuite on calcule l'aire comprise entre la courbe donnant le coefficient d'absorption en fonction de ν et l'axe des abscisses. La validité de l'hypothèse faite se vérifie facilement ; en effet, d'après (1) et (4), l'intégrale doit être proportionnelle à l, puisque α ne dépend pas de l. En l'absence d'association intra ou inter-moléculaire, toute déviation par rapport à la loi de Lambert indique que le rayonnement ne peut être considéré comme monochromatique. Les principaux facteurs, qui déterminent les conditions d'application de la loi de Lambert, sont la dispersion du spectrographe, la largeur des fentes d'entrée et de sortie, et la largeur de la raie ou de la bande considérée. Chacun de ces trois facteurs pouvant varier à peu près indépendamment des deux autres et dans de très grandes proportions, le nombre de cas expérimentaux est très élevé, ce qui explique le grand nombre de mémoires traitant ce problème.

Pour que la loi de Lambert soit applicable, k doit pouvoir être considéré comme constant dans tout l'intervalle spectral couvert par la fente, autrement dit, la largeur de fente dans le spectre doit être beaucoup plus petite que la largeur de la raie ; s'il s'agit d'un liquide, les bandes sont relativement larges et la condition peut être sensiblement vérifiée avec un appareil très dispersif et une fente fine ; s'il s'agit d'un gaz, au contraire, on a affaire à des raies fines et la condition sera en général impossible à remplir. Nous étudierons donc séparément ces deux cas. D'une manière générale, on peut dire qu'aucune méthode vraiment nouvelle n'a été imaginée ; en particulier, il ne semble pas que l'on puisse, dans les mesures absolues, supprimer l'extrapolation à longueur ou pression nulles. Toutefois de nombreuses améliorations ont été apportées aux méthodes existantes, permettant de faire

rentrer les mesures d'intensité dans le domaine pratique.

1) Bandes de vibration des liquides — Au point de vue expérimental, le cas des liquides se présente, *a priori*, comme le plus facile et les mesures d'intensité ont pris, ces dernières années, une grande extension. Si l'on met à part quelques rares études à basse température, la largeur de bande est ici constante et, en général, supérieure à la largeur de fente.

Nous passerons en revue les différents travaux effectués en insistant sur la méthode utilisée, puisque c'est elle qui nous intéresse plus directement.

En 1935, Liddel, Wulf et Hendricks [24, 25] calculent l'intégrale du coefficient d'absorption pour un grand nombre de composés contenant les groupes ments NH et OH, mais sans faire de correction de largeur de fente. Peu après, Fox et Martin [26] mesurent le coefficient d'extinction moléculaire de beaucoup de bandes OH d'alcools et de phénols. A cette même date environ, débutent les importants travaux de R. Mecke et de ses collaborateurs [27] et [I, 30 à 33] se rapportant à de nombreux composés et en particulier à l'étude de la liaison CH. Ils mesurent l'intensité d'une bande en utilisant directement les définitions (1) et (4), grâce à un spectrographe à réseau très dispersif et une fente fine. En appliquant la méthode, aux harmoniques successifs d'une même bande, ils étudient la variation du moment dipolaire de la liaison au voisinage de la position d'équilibre. A. M. Vergnoux [I, 14] fait une étude un peu semblable sur la bande OH de certains alcools et phénols ; elle mesure l'absorption totale en fonction de la concentration.

Thompson et ses collaborateurs [28, 29] étudient l'intensité absolue de nombreux dérivés du benzène pour en déduire le moment dipolaire de la liaison CH. La méthode est la même que celle de Mecke, mais, afin d'éliminer l'erreur due à la largeur finie de la bande, ils font de plus une extrapolation au zéro.

Richards et Burton [30] utilisent un procédé un peu différent. Au lieu d'effectuer un calcul d'aire, toujours pénible, ils remarquent que les courbes obtenues pour la densité optique sont représentées assez bien par une équation de Gauss (3) et calculent alors l'aire d'après l'ordonnée au sommet. Ils étudient de cette manière quelques composés comprenant des liaisons N—H et C=O. A quelques perfectionnements près, c'est encore la même méthode qu'emploie Francis [31] dans l'étude de nombreux composés, carbures, alcools, cétones, esters.

Amat [32] au contraire, indique un procédé tout à fait différent ; l'utilisation d'une fente large recouvrant la bande rend inutile le calcul d'une aire ; l'absorption totale A (5) se mesure ainsi aisément, et ensuite on extrapole A à concentration nulle.

Plus récemment encore, d'autres auteurs, afin d'éviter l'utilisation de plusieurs concentrations ou longueurs de cuves et l'extrapolation au zéro, cherchent la relation qui existe entre l'absorption mesurée et l'intensité réelle d'une bande. Pirlot [33] suppose que la densité optique se représente par une courbe de Lorentz, Philpotts, Thain et Smith [34] par une courbe de Gauss comme Richards et Burton. Willis [35] suppose que c'est l'absorption qui est donnée par une courbe de Gauss et calcule l'absorption lue en fonction de l'absorption réelle, la largeur de bande lue en fonction de la largeur réelle. Enfin Ramsay et ses collaborateurs [36, 37] supposent, comme Pirlot, que le coefficient d'absorption est représenté par une courbe de Lorentz et en déduisent plusieurs méthodes graphiques de mesure des intensités, soit par intégration directe de l'équation de Lorentz, soit par extrapolation au zéro. Ces méthodes sont appliquées à des bandes C=O et comparées entre elles. Barrow [38] utilise le procédé de Ramsay dans la détermination des moments dipolaires de diverses liaisons C=O Flett [39] mesure les intensités relatives des bandes de vibrations de valence CH de différents composés aromatiques.

Enfin nous citerons l'article de Martin [40] qui discute d'une manière générale la précision obtenue dans les mesures d'intensité.

2) Bandes de vibration-rotation des gaz. — Lorsqu'il existe une structure fine, qu'elle soit visible ou non sur le spectre, toute mesure d'intensité devient très difficile car le domaine spectral recouvert par la fente peut comprendre une et même plusieurs raies, le rayonnement n'est plus du tout monochromatique et les équations fondamentales ne s'appliquent pas. Si nous recherchons, comme c'est souvent le cas, la seule intensité globale d'une bande, il est intéressant de supprimer cette structure fine. Ceci se réalise très simplement en ajoutant au gaz absorbant un gaz étranger non absorbant, à pression convenable. La largeur de raie se trouve, en première approximation, proportionnelle à la pression. Donc les raies s'élargiront et la structure fine disparaîtra à partir d'une pression limite d'autant plus basse que les raies sont plus serrées.

a) *Bandes sans structure fine.* — Nous avons cité précédemment le travail de Wilson et Wells [I, 19]. Leur méthode s'est montrée féconde et a donné lieu, ces dernières années, à de nombreuses applications. Rappelons-en rapidement le principe ; ces auteurs commencent par supprimer toute structure fine comme nous l'avons indiqué plus haut ; ensuite ils appliquent la formule (4), Soit I l'intensité réelle par unité de pression $\alpha = I\,p$ et l'on a

$$I = \frac{1}{px}\int_0^\infty \mathrm{Log}\,\frac{E_i}{E_t}\,\mathrm{d}\nu \qquad (7)$$

En réalité on ne lit pas la transmission réelle $\frac{E_t}{E_i}$, mais une transmission apparente $\frac{E'_t}{E'_i}$ et l'on calcul une intensité apparente

$$J = \frac{1}{px}\int_0^\infty \mathrm{Log}\,\frac{E'_i}{E'_t}\,\mathrm{d}\nu$$

au moyen d'un calcul d'aire unique, facile si les spectres sont pris sur papier logarithmique. Lorsque px tend vers 0, J tend vers I, à condition que E_i et $\log\frac{E_i}{E_t}$ soient sensiblement constants dans l'intervalle couvert par la fente. Wilson et Wells extrapolaient à pression partielle nulle pour le gaz absorbant, la pression totale étant maintenue constante au moyen d'un gaz inerte.

La méthode a été utilisée par de nombreux auteurs ; Wells et Wilson [41] et leurs collaborateurs Thorndike [42] et Robinson [43] ont mesuré ainsi l'intensité

de bandes de N_2O, CO_2, CH_4, C_2H_6, CS_2, OCS. Nizon et Cross [44] l'appliquent à C_2N_2 et HCN, Callomon, Mac Kean, Thompson et Borrow [45, 46, 47] à N_2O, CS_2 OCS, C_2H_2 et aux halogénures de méthyle, Eggers et Crawford [17] à CO_2 et N_2O, Hyde et Hornig [48] à HCN et DCN, Schatz et Hornig [49] à CF_4SiF_4 et SF_6 ; Williams [50] à C_3O_2, Wingfield et Straley [51] à C_2H_2, C_2D_2 et OCS, Williams, Person et Crawford [52] à C_2F_6, Brooks et Crawford [53] à BrCl et ICl, Hisatsune et Eggers [54] au formaldéhyde.

Enfin une variante de la méthode précédente a été proposée et appliquée avec succès par Penner et Weber [55, 56, 57]. Ceux-ci reprenant les calculs de Wells et Wilson, montrent que J tend vers I, à produit px constant, lorsque la pression totale augmente. Leur procédé de mesure consiste à opérer à une très forte pression totale, telle que pxJ soit fonction linéaire de px ; il est alors très facile de calculer I. Penner et Weber étudient ainsi CO, NO CO_2, HBr et HCl. Welsh, Pashler, Dunn et Sandiford [58, 59] appliquent à la mesure de l'intensité de la bande de NH_3 à 3,3 μ une méthode un peu semblable. Enfin Goody et Wormell [60] ont mesuré l'intensité de bandes de N_2O non résolues, par calcul de l'absorption totale et extrapolation au zéro.

b) *Bandes avec structure fine.* — Ce cas est le plus difficile à cause de la finesse des raies. Rappelons le vieille méthode de Bourgin [1, 22, 23] qui représente le premier essai de définition et de mesure d'une intensité absolue en infrarouge ; Bourgin mesurait l'absorption totale A pour plusieurs cuves de longueur x variable et extrapolait A/x au zéro (5), (6). Jusqu'à ces dernières années, cette méthode, excellente en son principe, mais longue et fastidieuse en pratique, a été la seule utilisée. Goldberg Mohler et Donovan [61] l'ont appliquée récemment au méthane dans de très bonnes conditions. Ces auteurs emploient aussi un autre procédé ; ils élargissent les raies par addition d'un gaz étranger de manière à ce que la largeur de raie soit grande par rapport à la largeur de fente, mais petite par rapport à la distance de deux raies. L'intensité se mesure alors par application directe de la formule (4). Locke et Herzberg [62] déterminent, eux aussi, l'intensité de la bande fondamentale de CO par la méthode de Bourgin et ee déduisent, d'après l'absorption du spectre solaire, la quantité de CO contenue dans l'atmosphère.

Tous ces procédés présentent l'inconvénient d'exiger la mesure d'une aire pour chacune des raies envisagées ; deux méthodes récentes évitent cette difficulté. D'une part, Mme Grenier-Besson et Amat [63] appliquent, au cas de l'iodure de méthyle gazeux, la méthode déjà décrite pour les liquides [32], mais celle-ci est ici plus délicate à employer. D'autre part, nous avons nous-même mis au point un nouveau procédé [64] comportant, comme le précédent, l'utilisation d'une fente large couvrant complètement une raie. Si a désigne la largeur de fente dans le spectre et T la transmission minimum au centre de la raie, lorsque x tend vers o, l'expression $a(1 - T)/x$ tend vers l'intensité α.

$$\alpha = \lim \left[\frac{a(1-T)}{x}\right]_{x=0}. \tag{8}$$

Dans les deux cas il est nécessaire de connaître la valeur de la largeur de fente dans le spectre mais, malgré ce petit inconvénient, ces méthodes sont beaucoup plus commodes et rapides que celles nécessitant des mesures d'aires. Par contre, il ne semble pas que l'on puisse, dans les mesures absolues, supprimer l'extrapolation à longueur ou pression nulles ; il faudrait pour cela, posséder des spectrographes beaucoup plus dispersifs que tous ceux dont on a disposé jusqu'à présent.

Signalons enfin la mesure, par Benedict et Silverman [65] de l'intensité des raies de la bande de l'eau à 2,7 μ ; les nombres obtenus diffèrent de ceux que l'on a calculés théoriquement ; les raies de la branche P sont trop fortes, celles de la branche R trop faibles, la différence augmentant avec le nombre quantique de rotation ; les auteurs n'indiquent pas le procédé auquel ils recourent.

Conclusion. — Devant un nombre aussi considérable de travaux, il nous reste à conclure. Les procédés utilisés sont nombreux et divers mais certains se montrent assez proches les uns des autres pour qu'on puisse tenter une classification.

Dans le cas des liquides, les méthodes proposées peuvent se diviser en trois groupes :

a) Mesure, en chaque point du spectre, du coefficient d'absorption k et calcul de l'aire sous la courbe $k(\nu)$. Si la fente est très fine, on a directement l'intensité ; si la fente n'est pas très fine, il faut faire une extrapolation à longueur ou pression nulle. Dans ce cas, on utilise directement les équations (1) et (4). qui, combinées, fournissent la relation

$$\alpha = \frac{1}{x}\int_0^\infty \operatorname{Log}\frac{E_i}{E_t}\,d\nu. \tag{9}$$

b) Représentation de la courbe $k(\nu)$ ou $E_t(\nu)$ par une équation bien choisie, de Gauss ou de Lorentz, en général. L'aire cherchée est alors une fonction connue de l'ordonnée au sommet. On utilise par exemple les relations (2) et (4) et l'on obtient

$$k = \frac{\alpha\,\Delta}{\pi[\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2]} \tag{10}$$

c) Utilisation d'une fente large. L'absorption totale A est encore fonction de l'ordonnée au sommet mais, ici, il n'y a pas d'hypothèse à faire sur la forme de la bande, la relation obtenue reste valable quelle que soit cette forme [32].

Dans le cas des gaz. *Si nous nous intéressons à la seule intensité globale de la bande*, nous nous débarrassons de la structure fine au moyen d'un gaz étranger. C'est la méthode de Wilson et Wells (ou sa variante, procédé Penner-Weber, si l'on a la possibilité d'atteindre de très fortes pressions).

Si nous nous intéressons à l'intensité de chacune des raies, nous avons le choix entre deux procédés :

a) Utilisation d'une fente aussi fine que possible (Méthode de Bourgin). Pour chaque raie on mesure l'aire A et on extrapole A/x à longueur nulle.

b) Utilisation d'une fente large recouvrant une raie ; on n'a plus aucune aire à mesurer mais il faut encore effectuer une extrapolation au zéro et, d'autre part, connaître en valeur absolue la largeur de fonte dans le spectre [32 et 64].

D'une manière générale, ce sont les conditions expérimentales et, plus particulièrement, la dispersion du spectrographe utilisé qui nous permettront de choisir entre ces différentes méthodes.

REMARQUE. — Il faudrait citer aussi les recherches des Russes Eliashevish et Wolkenstein en particulier ; nous ne le ferons pas, n'ayant eu connaissance de leurs travaux que par l'intermédiaire de résumés trop succints.

Mesure des largeurs de raies. — 1) DIRECTE. — Elles sont peu nombreuses. Les raies étant très fines, il faut disposer d'un spectrographe très dispersif et d'une fente extrêmement étroite. Les premières mesures ont été faites en 1934 sur l'acide cyanhydrique dans l'infrarouge photographique et par deux groupes d'expérimentateurs, Herzberg et Spinks [66, 67] d'une part, Cornell et Watson [68, 69] d'autre part. Ils ne sont pas d'accord sur les résultats ; mais ceux-ci semblent peu sûrs, la largeur de la fente dans le spectre étant voisine de celle de la raie. Chao [70], à peu près à la même époque, étudie les raies de NH_3 dans le proche infrarouge, mais ne donne qu'un ordre de grandeur de Δ. Dans tous ces travaux on obtient pour $2\,\Delta$ des valeurs comprises entre 0,5 et 1,5 cm^{-1} à la pression atmosphérique.

L'acide cyanhydrique est de nouveau étudié quelques années plus tard par Lindholm [20], en même temps que l'acide chlorhydrique. Dans le cas de ces corps, fortement polaires, on observe une grande largeur, qui n'est pas explicable au moyen du seul élargissement par chocs.

En 1944, Adel et Barker [71] mettent au point un nouveau procédé ; ils mesurent la largeur des raies de N_2O avec une très petite largeur de fente dans le spectre, obtenue grâce à une incidence oblique sur le réseau ; ils obtiennent $\Delta \approx 0{,}07$ cm^{-1}. Depuis, la méthode a été appliquée par Adel [72] à d'autres gaz, vapeur d'eau, gaz carbonique, ammoniac ; cet auteur trouve dans tous les cas pour Δ des nombres compris entre 0,10 et 0,12 cm^{-1}.

2) INDIRECTE. — A cause de la difficulté de ces mesures directes, un grand nombre de procédés indirects ont été proposés. Nous les classerons en deux groupes,

a) *La structure fine est visible*, mais la fente étant plus large que la raie, on n'observe pas le profil réel. Il faut faire une hypothèse sur la forme de la raie, et, tenant compte de la largeur de fente, calculer l'absorption lue en fonction du paramètre Δ. La comparaison avec l'expérience permet alors le calcul de Δ.

Si l'intensité α n'est pas connue, on doit opérer à quantité de gaz absorbant constante, de manière à ne pas faire varier l'absorption réelle du gaz.

Dès 1925, G. Becker [I, 36] étudie, à ce sujet, la bande fondamentale de HCl, il observe la variation de l'absorption avec la pression totale et suggère qu'elle est due à la variation de la largeur de raie avec les chocs moléculaires. Il propose une courbe de Gauss (3) pour représenter la forme d'une raie, et trouve que 2Δ est compris entre 3 et 12 cm^{-1} valeur beaucoup trop grande, comme on le montrera dans la suite ;

Si α est déjà connu, les conditions expérimentales peuvent être à peu près quelconques. C'est ainsi qu'en 1927, Bourgin [I, 22, 23] calcule 2Δ pour HCl et obtient 0,7 cm^{-1} ; il suppose que la raie à la forme de Lorentz [2]. Un peu plus tard H. Becker [I, 38] étudie le premier harmonique de HCl à pression variable et adopte la forme de Lorentz ; il trouve pour 2Δ la valeur 0,7 cm^{-1} par atmosphère. Enfin, nous citerons le travail plus récent de Foley ; ayant calculé théoriquement [21] la largeur de raie de HCN, qu'il suppose due à des forces d'interaction entre les molécules, il tient compte, au moyen d'intégrations numériques, de la largeur de fente, et en déduit la transmission que l'on doit observer ; la comparaison avec l'expérience [73] est satisfaisante.

Dans tous les travaux qui précèdent on opère avec une fente la plus étroite possible mais celle-ci est tout de même toujours du même ordre de grandeur que Δ. Nous avons, de notre côté, proposé une méthode de mesure des largeurs de raies [64] fondée sur le principe d'une fente recouvrant complètement une raie. Rappelons-en rapidement le principe, très simple. Si nous désignons par z l'expression

$$z = a(1 - T) \tag{11}$$

dont nous nous sommes déjà servi précédemment (8), nous avons montré que, dans certaines conditions, z vérifiait la relation

$$z^2 = \pi\,\Delta\alpha x. \tag{12}$$

Dès que α est connu, on peut calculer Δ. Pour CO et NO, nous avons trouvé des chiffres nettement plus faibles que ceux obtenus par ailleurs.

$\Delta = 0{,}037$ cm^{-1} pour CO et 0,043 cm^{-1} pour NO. Nous avons, de plus, mesuré Δ à différentes pressions : La figure 2 en représente les résultats dans le cas de

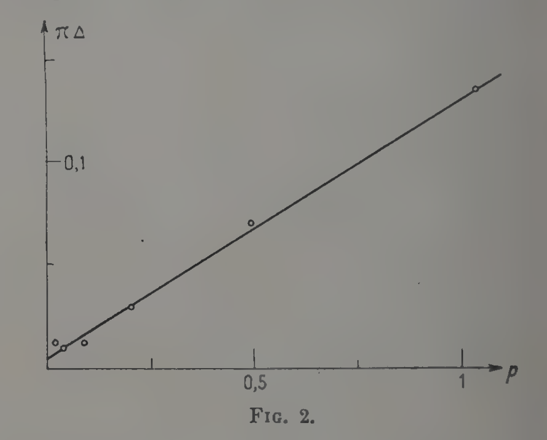


FIG. 2.

NO. Δ est une fonction linéaire de p et tend vers une limite non nulle lorsque p tend vers 0 ; cette valeur limite étant voisine de celle due à l'effet Doppler, prédominant, comme on le sait à basse pression, ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants.

b) *Le pouvoir de résolution de l'appareil ne permet pas de séparer les raies.* — On peut encore calculer Δ, mais moyennant quelques hypothèses supplémentaires et une incertitude encore plus grande. Comme précédemment, le procédé est différent, suivant que l'on connaît ou non α. Matheson [I, 13] calcule ainsi 2Δ

dans le cas de CO et obtient $\Delta = 0{,}1$ cm^{-1}. Toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption d'un gaz, à une fréquence déterminée, dépend de la pression partielle de ce gaz et de la pression totale à l'intérieur de la cuve, c'est-à-dire de la largeur 2Δ de la raie considérée. Cette largeur est elle-même une fonction simple du diamètre de collision optique $\mathcal{D}$ des molécules. Cross et Daniels [74], puis Coggeshall et Saier [75] déterminent ainsi les diamètres de collision optique relatifs d'un certain nombre de gaz, N_2O, CO, CO_2, CH_4, en particulier. Thorndike [76] détermine Δ de la manière suivante : Si la pression totale P est très grande, la structure fine est supprimée, on mesure α ; si P est insuffisante, l'absorption lue dépend de α et Δ, on en déduit Δ ; pour N_2O, Thorndike trouve $\Delta = 0{,}15$ à $0{,}21$ cm^{-1}.

Tout récemment, Penner et Weber [77] suggèrent deux autres méthodes fondées sur les calculs d'Elsasser [78] ; l'une assez grossièrement approchée, car on y suppose que toutes les raies sont d'égale intensité ; l'autre, plus précise, tenant compte de la variation d'intensité à l'intérieur d'une bande de vibration-rotation. Ils trouvent, pour les raies de CO élargies par la pression de divers gaz, des valeurs de Δ comprises entre 0,030 et 0,080 cm^{-1} par atmosphère. Ponner et Tsien [79] calculent l'absorption totale d'une bande de rotation-vibration dans laquelle les raies ne se chevauchent pas ; cette absorption totale est fonction de la largeur de raie et permet donc de la calculer. Weber et Penner [80] ont appliqué ces méthodes au calcul de Δ pour NO, HCl et HBr ; ils trouvent que la formule de Lorentz n'est pas applicable à ces deux derniers gaz.

Enfin nous avons nous aussi déterminé la largeur de raie de N_2O [64] avec un spectrographe ne permettant pas de voir la structure fine. Connaissant le nombre de raies recouvertes par la fente, et, étant donné que ce nombre est tel que les intensités de ces raies sont peu différentes les unes des autres, au centre de la bande, on peut déterminer l'intensité et la largeur de chacune d'elles. Nous trouvons $\Delta = 0{,}040$ cm^{-1}.

Quand on compare tous ces résultats on est frappé par leur divesrité. D'autre part, faire un choix est difficile puisque chacune de ces méthodes indirectes est fondée sur un certain nombre d'hypothèses dont la vérification exigerait précisément que l'on puisse explorer la raie avec une fente extrêmement fine. *Comme conclusion, nous dirons donc que nous savons seulement déterminer un ordre de grandeur de* Δ. Étant donné que des progrès se réalisent chaque jour dans la technique infrarouge, nous pouvons espérer, dans un proche avenir, posséder des appareils assez dispersifs pour effectuer des mesures directes et précises des largeurs de raies.

Utilisation des mesures d'intensités. — Dans notre exposé précédent [1], nous avions cité deux utilisations essentielles des mesures d'intensité, vérification des formules obtenues par la théorie et calcul des moments électriques. Depuis quelques années de nouvelles applications ont pris naissance ; nous les passerons rapidement en revue commençant par les plus théoriques pour aboutir aux utilisations purement pratiques.

1) Vérification des formules obtenues par la théorie. — Celle-ci n'est guère plus avancée maintenant. En effet, une mesure d'intensité peut être considérée comme bonne si elle atteint une précision de 4 % environ. Or, dans le cas des molécules diatomiques, par exemple, le calcul fournit des termes correctifs, mais ceux-ci sont complètement négligeables tant qu'on n'atteint pas des nombres quantiques assez élevés, inaccessibles dans les conditions habituelles de longueur, pression, température. Dès qu'il s'agit de molécules plus compliquées, le calcul, même le plus élémentaire, ne peut être fait qu'avec des approximations grossières, et une confrontation avec les mesures ne donne que des renseignements incomplets.

2) Calcul des moments électriques. — Rappelons quelques résultats essentiels à ce sujet. Si l'on considère une vibration diatomique et si l'on désigne par r la distance des deux noyaux, r_e étant la valeur de r à l'équilibre, le moment électrique μ est une fonction de r et peut se développer en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre.

$$\mu = \mu_e + (r - r_e)\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e + \frac{(r - r_e)^2}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_e + \dots$$

Les coefficients successifs du développement sont donnés par la mesure de l'intensité des raies de rotation pure et des bandes de vibration rotation fondamentale et harmoniques. En particulier, la détermination de l'intensité de la bande fondamentale fournit le coefficient $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e$. La plus grande partie des mesures d'intensités de bandes ont été faites dans ce but et nous n'indiquerons ici que les travaux non cités par ailleurs. Mulliken [81], par exemple, fait quelques remarques intéressantes sur la structure électronique de la molécule CO. Tous les travaux de l'école de Mecke ont pour but la détermination des moments de liaison à partir de mesures d'intensité sur les bandes fondamentales et harmoniques ; une étude d'ensemble de la méthode a été donnée récemment [82]. Maeda [83], d'autre part, évalue, de diverses manières, le moment de liaison CH dans l'acétylène.

3) Applications en astrophysique. — Les mesures d'intensité ont trouvé un nouveau champ d'applications, fort intéressant, en astrophysique, dans la détermination des composants des atmosphères terrestre et solaire en particulier. Le spectre solaire comporte, en effet, les raies d'émission du soleil et des raies d'absorption dues à l'atmosphère de la terre. La position, l'intensité et la largeur de ces raies nous renseignent sur les constituants de ces atmosphères et les conditions de température et pression qui y règnent. Les variations d'intensité suivant le lieu ou l'heure du jour fourniront les lois de variation de ces constituants en fonction de l'altitude. De nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet, durant ces dernières années. A cet effet on utilise l'absorption totale A déjà définie (5), sous le nouveau nom de largeur équivalente. A représente en effet la largeur que posséderait une raie d'égale intensité mais de forme simple, rectangulaire ou triangulaire, l'absorption au centre étant totale.

On a trouvé, de cette manière, que l'oxyde de carbone était un des principaux constituants de l'atmosphère solaire, étudié sa répartition [84, 85] et déterminé la température, 4 000 à 5 000°K, de la surface

du soleil [86]. De même de nombreux gaz ont été détectés dans l'atmosphère terrestre et principalement l'oxyde de carbone [86 à 90], l'ozone [91, 92] et le méthane [91, 93]. On a aussi démontré l'existence de la molécule OH et calculé sa concentration, d'après l'observation de la lumière du ciel nocturne [94].

4) Problèmes d'analyse quantitative. — Dans ce cas, on se contente souvent, pour raison de simplicité, d'un étalonnage préalable avec des mélanges connus ; l'analyse de l'échantillon inconnu se fait alors empiriquement par observation de l'absorption maximum par exemple. Lorsque ce procédé n'est pas applicable on peut recourir à de véritables mesures d'intensité ; Oswald [95] décrit ainsi une méthode pratique de détermination des concentrations. Les deux gros inconvénients de ces mesures sont complication et lenteur d'une part, manque de précision d'autre part ; il est difficile de trouver entre ces deux conditions contradictoires, un terrain de travail convenable.

Conclusion. — De l'exposé précédent nous tirerons quelques conclusions pratiques. L'étude de la largeur de raie en est encore à ses débuts et ne présente pour l'instant qu'un intérêt secondaire. Par contre, il faut souligner *la large extension prise par les mesures d'intensité au cours de ces dernières années ;* des méthodes nombreuses et très diverses s'offrent à nous et elles ne sont pas toutes d'égal intérêt. Il semble donc que l'on doive plutôt se livrer dorénavant à un travail de décantation et de choix. Les applications deviendront de plus en plus nombreuses et il convient de mettre maintenant au point les procédés permettant, suivant le cas, soit la plus grande précision, soit une précision moyenne et une grande rapidité.

Enfin, *il reste beaucoup à faire dans le domaine du calcul des intensités*. Une des utilisations les plus intéressantes en serait une attribution des bandes d'absorption qui ne fût pas uniquement fondée sur la position mais aussi sur l'intensité de ces bandes. A l'heure actuelle, cette application est encore à peu près inconnue, faute de renseignemenës théoriques suffisants à ce sujet.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Vincent (J.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 1-11 D.
[2] Crawford (B. L.), Dinsmore (H. L.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 983-987 et 1682,
[3] Herman (R. C.), Shuler (H. E.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 373-374 ; 1954, **22**, 481-490 et 954.
[4] Herman (R.), Rubin (R. J.), *Astrophys. J.*, 1955, **121**, 533-540.
[5] Herman (R.), Wallis (R. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 637-646.
[6] Herman (R. C.), Silverman (S.), Wallis (R. F.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, 15.
[7] Vincent (J.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 59-67.
[8] Ta You Wu, *Canad. J. Phys.*, 1952, **30**, 291-301.
[9] Matossi (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 708.
[10] Gerhard (S. L.), Dennison (D. M.), *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 197-204.
[11] Lide (D. R.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1761-1763, 1953, **21**, 572.
[12] Allen (H. C.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 83-85.
[13] Nielsen (H. H.), *Phys. Rev.*, 1928, **21**, 773-778.
[14] Higgs (P. W.), *Proc. roy. Soc. A*, 1953, **220**, 472-485.
[15] Crawford (B.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 977-981.
[16] Eggers (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 221-222.
[17] Eggers (D. F.), Crawford (B. L.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1554-1461 ; *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1045.
[18] Lorentz (H. A.), *Koninklijke Akademie van Wetenschapfen te Amsterdam*, 1906, **8**, 591-611 ; 1915, **18**, 134-140.
[19] Watson (W. W.), Margenau (H.), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 48.
[20] Lindholm (E.), *Z. Physik*. 1938, **109**,223-235 ; 1939, **113**, 596-606.
[21] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616-627.
[22] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647-661.
[23] Matossi (F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1845-1847.
[24] Wulf (O. R.), Liddel (U.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1464-1473.
[25] Wulf (O. R.), Liddel (U.), Hendricks (S. B.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2287-2293.
[26] Fox (J. J.), Martin (A. E.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **162**, 419-441.
[27] Mecke (R.), *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 269-282.
[28] Bell (R. P.), Thompson (H. W.), Vago (E. E.), *Proc. Roy. Soc. A.*, 1948, **192**, 498-507.
[29] Cole (A. R. H.), Thompson (H. W.), *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 103-109.
[30] Richards (R. E.), Burton (W. R.), *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 874-879.
[31] Francis (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 861-865 ; 1951, **19**, 505-506 et 942-949.
[32] Amat (G.), *Thèse*, Paris, 1951 ; *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1951, **232**, 1752-1754 ; **233**, 372-374.
[33] Pirlot (G.), *Bull. Soc. Chim.* Belgique, 1950, **59**, 352-364.
[34] Philpotts (A. R.), Thain (W.), Smith (P. G.), *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 268-272.
[35] Willis (J. B.), *Australian J. Sc. Res. Ser. A.*, 1951, **4**, 172-180.
[36] Ramsay (D. A.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 72-80.
[37] Jones (R. N.), Ramsay (D. A.), Keir (D. S.), Dobriner (K.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 80-88.
[38] Barrow (G. M.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2008-2011.
[39] Flett (M. C.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 388-390.
[40] Martin (A. E.), *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1182-1191.
[41] Thorndike (A. M.), Wells (A. S.), Wilson (E. B.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 157-165.
[42] Thorndike (A. M.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 868.
[43] Robinson (D. Z.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 881-886 ; — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1044-1045.
[44] Nixon (E. R.), Cross (P. C.), *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1316-1319 ; 1951, **19**, 1066.
[45] Callomon (M. J.), Mac Kean (D. C.), Thompson (H. W.), *Proc. Roy. Soc. A* ; 1951, **208**, 332-341 et 41-51.
[46] Mac Kean (D. C.), Callomon (M. J.), Thompson (H. W.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 520.
[47] Barrow (G. M.), Mav Pean (D. C.), *Proc. Roy. Soc. A.* 1952, **213**, 27-41.
[48] Hyde (G. E.), Hornig (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 647-652.
[49] Schatz (D. E.), Hornig (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1516-1530.
[50] Williams (R. L.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 345.
[51] Wingfield (E. C.), Straley (J. W.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1949-1950 ; 1955, **23**, 731-733.
[52] Williams (D. G.), Person (W. B.), Crawford (B.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 179-184.

[53] Brooks (W. V. F.), Crawford (B.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 363-365.
[54] Hisatsune (I. C.), Eggers (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 487-492.
[55] Penner (S. S.), Weber (D.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 807-816 et 817-818 ; 1953, **21**, 649-654.
[56] Weber (D.), Penner (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 974-975.
[57] Weber (D.), Holm (R. J.), Penner (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1820.
[58] Welsh (H. L.), Pashler (P. E.), Dunn (A. F.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 340.
[59] Welsh (H. L.), Sandiford (P. J.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1646-1647.
[60] Goody (R. M.), Wormell (T. W.), *Proc. Roy. Soc.* A., 1951, **209**, 178-196.
[61] Goldberg (L.) ; Mohler (O. C.), Donovan (R. E.), *J. O. S. A.*, 1952, **42**, 1-6.
[62] Locke (J. L.), Herzberg (G.), *Canad. J. Phys.*, 1953, **31**, 504-516.
[63] Grenier-Besson (M. L.), Amat (M. G.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 451-457.
[64] Vincent-Geisse (J.), *Thèse*, Paris 1954 ; *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **239**, 251-253 ; *J. Physique, Rad.*, 1954, **15**, 539-540.; *Annales de Physique*, 1955, **10**, 185-200 et 693-737.
[65] Benedict (W. S.) Silverman (S.), *Spectrochimica Acta*, 1952, **5**, 328.
[66] Herzberg (G.), Spinks (J. W. T.), *Proc. Roy. Soc.* A, 1934, **147**, 434.
[67] Herzberg (G.), Spinks (J. W. T.), Watson (W. W.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1186.
[68] Cornell (J. D.), Watson (W. W.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 279-281 et 397.
[69] Cornell (J. D), *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 739-744.
[70] Chao (S. H.), *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 27-37.
[71] Adel (A.), Barker (E. F.), *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 236-240.
[72[Adel (A.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 806-808 ; 1953, **90**, 1024-1025 ; *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1053.
[73] Foley (H. M.), *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 628-631.
[74] Cross (P. C.), Daniels (F.), *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 6-10.
[75] Coggeshall (N. D.), Saier (E. L.), *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 65-71.
[76] Thorndike (A. M.), *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 211-213.
[77] Penner (S. S.), Weber (D.), *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1351-1360 et 1361-1363.
[78] Elsasser (W. W.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 126-129.
[79] Penner (S. S.), Tsien (H. S.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 827-828.
[80] Weber (D.), Penner (S. S.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1503-1506.
[81] Mulliken (R. S.), *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 400-402.
[82] Mecke (R.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1935-1939.
[83] Maeda (S.), *J. Chem. Soc.* Japon., 1954, **75**, 854-857.
[84] Newkirk (G.), *Astron. J.*, 1953, **58**, 223.
[85] Goldberg (L.), Muller (E. A.), *Astrophys. J.*, 1953, **118**, 397-411.
[86] Goldberg (L.), Mc. Math (R. R.), Mohler (O. C.), Pierce (A. K.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 481-482.
[87] Locke (J. L.), Herzberg (L.), *Astron. J.*, 1952, **57**, 161-162.
[88] Shaw (J. H.), Howard (J. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 380-381.
[89] Howard (J. N.), Shaw (J. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 679-680.
[90] Benesch (W.), Migeotte (M.), Neven (L.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1119-1123.
[91] Goldberg (L.), Muller (E. A.), *J. O. S. A.*, 1953, **43**, 1033-1036.
[92] Vigroux (E.), Migeotte (M.), Neven (L.), *Physica*, 1953, **19**, 143-144.
[93] Goldberg (L.), *Astrophys. J.*, 1951, **113**, 567-582.
[94] Heaps (H. S.), Herzberg (G.), *Z. f. Physik*, 1952, **133**, 48-64.
[95] Oswald (F.), *Z. Elektrochem.*, 1954, **58**, 345-347.

REVUE DES LIVRES

Zener (C.) (traduction J. Chatelet), **Élasticité et anélasticité des métaux** 1 vol. 16 × 24 cm, 174 pages, Dunod, Paris, 1955, 2 280 F.

Les lignes suivantes sont tirées de l'avant-propos présenté par les directeurs de l'Institut d'Études des Métaux de Chicago :

« Ce livre aborde un sujet aux frontières de la métallurgie, de la physique et de la technique. C'est surtout grâce aux travaux du Dr Zener que le frottement intérieur est devenu un outil important dans l'étude de la structure et du comportement des métaux. Déjà maintenant on connaît de nombreux types de déformation anélastique, et l'on verra probablement, un jour, le spectre acoustique occuper dans l'étude de l'état solide un rôle comparable à celui du spectre optique dans la théorie de la structure atomique et moléculaire. Bien que certaines résultats de ce livre aient déjà été publiés, c'est la première fois que paraît une étude complète et coordonnée de l'ensemble du sujet. Elle semble devoir être fort importante pour les physiciens, les métallurgistes et les ingénieurs. Le chapitre de la microélasticité, jusqu'ici inédit, paraît étroitement lié à la stabilité et à la transformation des phases métalliques. » On ne peut mieux présenter l'ouvrage. Signalons cependant l'étude des points suivants :

— Variation des constantes élastiques avec la température (mono et polycristal).

— Théorie thermo-dynamique de l'anélasticité.

— Étude systématique des différents types de relaxation.

— Déformations plastiques et viscosité des joints de grains.

Il était utile que ce livre soit traduit. M. J. Châtelet rend service aux physiciens, métallurgistes et ingénieurs en leur présentant cette excellente traduction.

Y. Le Corre.

Dr Thirring (W.), **Introduction à l'électro-dynamique quantique.** (Einfuhrung in die Quanten-Elektrodynamik) (1 vol. 15,5 × 24 cm, 134 pages, Franz Deuticke, Vienne, 1955, DM 17,50.)

Cet ouvrage très récent traite d'abord de la quantification des champs dans le vide, puis de l'interaction des champs, puis des limites de la théorie : divergences, self-énergies, mouvements magnétiques anormaux, et enfin, théorie de la renormalisation.

La théorie quantique de l'électromagnétisme est sans doute le sujet le plus difficile à traiter ; car elle ne repose pas sur une base mathématique consistante, et une très grande complication des formules est inévitable. Cette théorie, cependant, possède à son actif l'explication de l'écart spectroscopique de Lamb-Ketherford, et certaines anomalies de mouvement magnétique. Nous aimerions un livre qui nous conduise à travers cette théorie, et nous permette de suivre la théorie de l'effet Lamb et des mouvements magnétiques, sans exiger un effort violent, prolongé pendant plusieurs années. Pour toutes les autres branches de la physique théorique, y compris la relativité générale et les applications de la théorie des groupes à la spectroscopie, de tels livres existent. Pour l'électrodynamique quantique, il n'en existe aucun.

J. Winter.

APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS A L'ÉTUDE DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME

Par ANDRÉE JOHANNIN-GILLES,
Laboratoire des Hautes-Pressions, Bellevue.

Sommaire. — La première partie de cet exposé rappelle brièvement les conclusions de la théorie de l'antiferromagnétisme. La seconde cherche à mettre en évidence la lumière apportée par les études de diffraction des neutrons aux problèmes de l'antiferromagnétisme.

1. Antiferromagnétisme. — GÉNÉRALITÉS. — Le premier modèle antiferromagnétique a été proposé par Néel [1] en 1932 et été suivi par les études mathématiques de Néel [2], Hulthén [3], Bitter [4] et Van Vleck [5]. Néel suppose qu'il se forme aux températures inférieures à une température T_c (température de Néel), des assemblages antiparallèles de moments atomiques. Le réseau cristallin primitif se décompose en deux sous-réseaux A et B avec les spins de A dirigés dans un certain sens et ceux de B en sens inverse. Les spins des atomes proches voisins sont toujours antiparallèles. Cette décomposition est possible avec les réseaux de cubes simples ou centrés mais non avec les réseaux de cubes à faces centrées ou les structures hexagonales.

Si on représente les effets d'échange entre les spins des différents atomes par un potentiel de la forme :

$$A_{jk}\, S_j\, S_k$$

où S_j est le vecteur spin de l'atome j mesuré en multiples de $\frac{h}{2\pi}$ et $-1/2\, A_{jk}$ est l'intégrale d'échange, la constante A_{jk} est positive et les interactions sont par conséquent négatives.

A priori, la direction des spins antiparallèles semble tout à fait arbitraire. Van Vleck suppose cependant l'existence (justifiée *a posteriori* par Nagamiya [6] et Yosida [7]) de directions privilégiées ou d'antiferromagnétisme spontané le long desquelles les spins sont alignés.

L'application d'un champ magnétique entraîne la formation d'un moment magnétique dans chaque sous-réseau. La susceptibilité $\chi_{//}$ a été calculée dans le cas où le champ est parallèle à la direction d'antiferromagnétisme spontané et $\chi_{\perp}$ dans le cas où le champ lui est perpendiculaire.

La direction d'antiferromagnétisme spontané varie sans doute d'un domaine à l'autre et la susceptibilité réelle est alors :

$$\chi = \frac{2}{3}\,\chi_{\perp} + \frac{1}{3}\,\chi_{//}$$

Le calcul montre que :

$$(\chi_{//})_0 = 0 \quad \chi_{\perp} = \chi_{T_c} \quad \chi_0 = \frac{2}{3}\chi_{T_c}$$

La température T_c est l'analogue de la température de Curie des ferromagnétiques.

Au-dessus de T_c, un désordre statistique complet règne dans la substance qui se comporte alors comme un paramagnétique. Nous pouvons cependant conserver la division en deux sous-réseaux de proches voisins et appliquer la théorie du champ de Weiss :

$$\begin{cases} TM_A = C'\,(H - \lambda M_B) \\ TM_B = C'\,(H - \lambda M_A) \end{cases} \qquad (1)$$

T est la température absolue, M_A et M_B les moments magnétiques des réseaux A et B, supposés colinéaires au champ appliqué H puisqu'ils sont induits par ce champ, C' la constante de Curie pour un sous-réseau et λ la constante positive d'interaction. Si nous ajoutons ces deux équations, nous obtenons :

$$TM = T\,(M_A + M_B) = 2\,C'.H - C'.\lambda\, M$$

$$\chi = \frac{2\,C'}{T + C'\,\lambda} = \frac{C}{T + 0}$$

avec

$$C = 2\,C'$$

et

$$\theta = C'\,\lambda$$

θ est la température de Curie paramagnétique ou asymptotique.

La température de Néel est celle en dessous de laquelle les sous-réseaux A et B possèdent chacun un moment magnétique, même sans champ. En dessous du point de Néel, il ne serait pas légitime de traiter le moment comme une fonction linéaire du champ effectif, mais on peut supposer la linéarité dans les équations au point de Néel. La température de Néel T_c est alors la température à laquelle les équations (1) ont une solution non nulle pour $H = 0$, c'est-à-dire celle qui correspond à l'annulation du déterminant des coefficients de M_A et M_B dans (1). Le calcul donne

$$T_c = \theta.$$

Expérimentalement le point de Néel est mis en évidence par un maximum de la susceptibilité et par des anomalies de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation. De nombreuses études de ces grandeurs ont été effectuées pour les substances supposées antiferromagnétiques. Une vue d'ensemble de ces travaux se trouve dans les articles de Bizette [8], [9], Bizette et Tsaï [10], Lidiard [11], Nagamiya, Yosida et Kubo [12] et de nombreux résultats dans les comptes-rendus du Congrès de Grenoble en 1950 [13] et de Washington en 1952 [14].

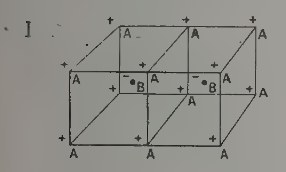
Les valeurs expérimentales du rapport $\frac{\theta}{T_c}$ varient de

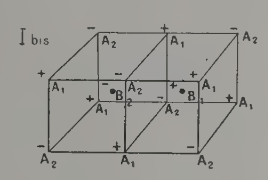
1,5 à 5 et ne vérifient pas les prévisions de la théorie pour le modèle primitivement proposé.

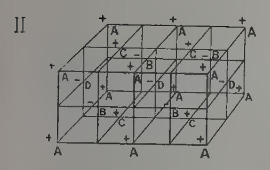
Néel a alors complété sa théorie en tenant compte de l'interaction des voisins de second ordre d'un atome.

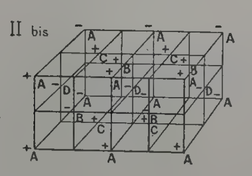
Les équations (1) deviennent

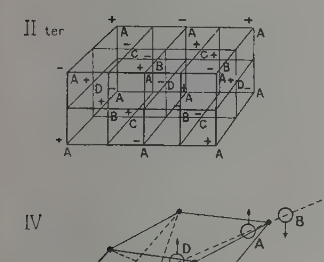
$$\begin{cases} M_A = \dfrac{C}{2\,T}(H - \alpha M_A - \gamma M_B), \\ M_B = \dfrac{C}{2\,T}(H - \gamma M_A - \alpha M_B) \end{cases} \qquad (2)$$

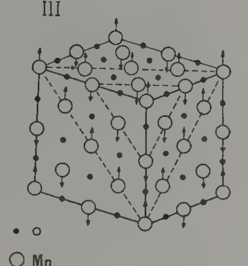












si α et γ représentent les coefficients d'interaction.

On en déduit

$$\theta = (1/2)\,(\alpha + \gamma)\,C$$
$$T_c = (1/2)\,(\gamma - \alpha)\,C$$
$$\frac{\theta}{T_c} = \frac{\gamma + \alpha}{\gamma - \alpha}. \qquad (2\ \text{bis})$$

Il semble *a priori* possible [16] d'avoir une valeur arbitrairement élevée pour $\frac{\theta}{T_c}$ si $\frac{\alpha}{\gamma}$ est voisin de l'unité, mais en réalité, si $\frac{\alpha}{\gamma}$ dépasse une certaine valeur, il est énergétiquement plus favorable d'avoir une structure différente dans laquelle tous les spins d'un sous-réseau (A ou B) ne sont plus parallèles.

Structure cubique centrée. — Cette structure plus favorable sera, par exemple, pour un système de cubes centrés, l'arrangement appelé « de seconde espèce » et représenté dans la *figure* 1 *bis* à côté de l'arrangement précédent appelé de « première espèce ». Chacun des sous-réseaux A et B a une structure ordonnée en d'autres sous-réseaux A_1, A_2 et B_1, B_2, les A_1 étant antiparallèles aux A_2 et les B_1 aux B_2. L'action des proches voisins est nulle car elle comporte autant de spins parallèles qu'antiparallèles. L'antiferromagnétisme est dû aux voisins de second ordre.

Si le champ est nul, les équations (2) deviennent :

$$\begin{cases} M_{A_1} = \dfrac{C}{4\,T}(-2\,\alpha\,M_{A_2}) & M_{A_2} = \dfrac{C}{4\,T}(-2\,\alpha\,M_{A_1}) \\ M_{B_1} = \dfrac{C}{4\,T}(-2\,\alpha\,M_{B_2}) & M_{B_2} = \dfrac{C}{4\,T}(-2\,\alpha\,M_{B_1}) \end{cases} \qquad (3)$$

d'où

$$M_{A_1} = -\,M_{A_2} \qquad M_{B_1} = -\,M_{B_2} \qquad T_c = (1/2)\,\alpha\,C,$$
$$\frac{\theta}{T_c} = \frac{\alpha + \gamma}{\alpha} \qquad (3\ bis)$$

L'arrangement réel est celui qui correspond à la température de Néel la plus élevée.

Les équations (2 *bis*) et (3 *bis*) montrent que pour $\frac{\alpha}{\gamma} < \frac{1}{2}$, l'arrangement le plus probable est celui de première espèce, et pour $\frac{\alpha}{\gamma} > \frac{1}{2}$, celui de deuxième espèce. La valeur maxima de $\frac{\theta}{T_c}$ est égale à 3, pour $\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{1}{2}$.

Cet élargissement de la théorie permet d'expliquer les valeurs de $\frac{\theta}{T_c}$ comprises entre 1 et 3, mais l'expérience a montré que ce rapport pouvait atteindre jusqu'à 5. De plus, les valeurs de 1 à 3 peuvent être obtenues avec les arrangements de première et de seconde espèces et la valeur de $\frac{\theta}{T_c}$ ne permet pas de décider de la nature de la structure antiferromagnétique.

Structure cubique a faces centrées. — Anderson [17] a proposé à son tour des modèles d'antiferromagnétiques adaptés au système cubique à faces centrées.

Dans l'arrangement de première espèce, un réseau cubique à faces centrées est décomposé en quatre sous-réseaux cubiques A, B, C, D, (*fig.* 2). Les douze proches voisins d'un atome sont distribués également entre les trois autres sous-réseaux. Les six voisins de second ordre appartiennent au même sous-réseau que l'atome donné.

Le système (2) se transforme en :

$$\begin{cases} M_A = \dfrac{C}{4\,T}[H - \alpha M_A - \gamma\,(M_B + M_C + M_D)] \\ M_B = \dfrac{C}{4\,T}[H - \alpha M_B - \gamma\,(M_A + M_C + M_D)] \\ M_C = \dfrac{C}{4\,T}[H - \alpha M_C - \gamma\,(M_A + M_B + M_D)] \\ M_D = \dfrac{C}{4\,T}[H - \alpha M_D - \gamma\,(M_A + M_B + M_C)] \end{cases}$$

d'où

$$\theta = [(1/4)\,\alpha + (3/4)\,\gamma]\,C.$$

Il est impossible de trouver une structure ordonnée telle que les proches voisins d'un atome lui soient antiparallèles. Anderson adopte :

$$M_A = -\,M_B \qquad M_C = -\,M_D$$

et détermine une température de Néel :

$$T_c = (1/4)\ (\gamma - \alpha)$$

d'où

$$\frac{\theta}{T_c} = \frac{3\gamma + \alpha}{\gamma - \alpha}.$$

Anderson propose également un « arrangement amélioré de première espèce » (*fig.* 2 *bis*). Le spin d'un atome reste parallèle aux 2/3 et antiparallèle au 1/3 de ses proches voisins comme dans le modèle précédent, mais il est antiparallèle à 1/3 de ses voisins de second ordre alors qu'il était parallèle à tous.

On a alors :

$$\frac{\theta}{T_c} = \frac{3\gamma + \alpha}{\gamma - \frac{1}{3}\alpha}.$$

Enfin, Anderson propose un arrangement de seconde espèce (*fig.* 2 *ter*) dans lequel les voisins de second ordre sont antiparallèles, tandis que l'action des proches voisins est nulle. Comme pour le système de cubes centrés, chaque sous-réseau est divisé en deux : A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2, D_1, D_2, obéissant au système d'équations :

$$M_{A_1} = \frac{C}{8T}(-2\alpha\, M_{A_2})$$

$$M_{A_2} = \frac{C}{8T}(-2\alpha\, M_{A_1}), \text{ etc.}$$

qui donnent un point de Néel.

$$T_c = (1/4)\ \alpha\, C$$

tel que

$$\frac{\theta'}{T_c} = \frac{3\gamma + \alpha}{\alpha}.$$

Cet arrangement donne un point de Néel plus élevé que celui « de première espèce amélioré » tant que $\alpha > \frac{3}{4}\gamma$ et vice-versa pour $\alpha < \frac{3}{4}\gamma$.

La valeur maxima de $\frac{\theta}{T_c}$ est égale à 5 pour $\alpha = (3/4)\ \gamma$. Ces modèles permettent d'expliquer les valeurs expérimentales de $\frac{\theta}{T_n}$ obtenues entre 3 et 5, mais ces valeurs peuvent être obtenues avec les deux sortes d'arrangements et la valeur de $\frac{\theta}{T_n}$ ne permet toujours pas de décider de la nature de la structure antiferromagnétique.

2. Diffraction des neutrons. — Méthode. — Un puissant moyen d'investigation des structures magnétiques en général et antiferromagnétiques en particulier est leur étude à l'aide de la diffraction des neutrons. En effet, il est possible d'obtenir une image de l'arrangement des spins des atomes par leur interaction avec les moments magnétiques des neutrons.

Les expériences demandent un faisceau de neutrons très monochromatique (une longueur d'onde de de Broglie de l'ordre de 1,1 Å), donc la traversée préalable d'un monochromateur à cristal qui rend nécessaire l'emploi d'une source de neutrons très puissante telle qu'une pile à fission. Les premiers travaux, et les seuls pendant un certain temps, ont été faits par Shull et ses collaborateurs à Oak Ridge en 1949. D'autres chercheurs s'attaquent maintenant au problème (Argonne, Canada, Grande-Bretagne, Norvège...).

La théorie de la diffraction des neutrons par les réseaux ferromagnétiques a été développée par Halpern et Johnson [18]. Elle s'applique également aux antiferromagnétiques. Selon ces auteurs, la section efficace différentielle de diffusion par atome magnétique, F^2, est, pour un faisceau de neutrons non polarisé :

$$F^2 = C^2 + q^2 D^2.$$

C représente l'amplitude de diffraction nucléaire, D l'amplitude de diffraction magnétique, q est un vecteur de la forme

$$q = e \wedge (e \wedge K)$$

où e est le vecteur unitaire de diffusion

$$e = \frac{k - k'}{|k - k'|}$$

k et k' étant les vecteurs unités du rayon incident et du rayon diffracté, et K est un vecteur unité parallèle au moment magnétique de l'atome.

On a :

$$q^2 = 1 - (e \times K)^2.$$

Si e est parallèle à K, $F^2 = C^2$.

Si e est perpendiculaire à K, $F^2 = C^2 + D^2$.

Si K n'est pas ordonné (s'il n'y a pas de champ magnétique), $F^2 = C^2 + 2/3\, D^2$.

Si on applique un champ magnétique parallèle au vecteur diffusion, on obtient directement la valeur de C^2. De la valeur de F^2 dans les autres cas, on peut alors déduire D^2. Or, $D = \frac{e^2}{mc^2}\gamma S f$ où γ est le moment magnétique du neutron exprimé en magnétons nucléaires, S le nombre quantique de spin de l'atome et f le facteur de forme atomique qui dépend de la distribution des électrons magnétiques. La variation de l'intensité diffractée est ainsi une mesure directe du spin.

D'autre part, les intensités sont déterminées par les facteurs de structure et on parvient à déduire le type de réseau magnétique de la détermination expérimentale de ces facteurs.

Toutes les conclusions sont obtenues par la comparaison des intensités observées avec celles fournies par un modèle hypothétique.

Les échantillons sont examinés sous la forme de poudres, souvent placées dans des fours ou des cryostats pour permettre leur étude à des températures variables en dessus ou en dessous de la température de Néel.

Certains matériaux montrent des raies (ou plutôt des bandes) de surstructure dont les intensités varient avec la température et qui disparaissent à une température voisine de la température de Néel. Cette surstructure permet d'abord de mettre en évidence l'antiferromagnétisme de la substance et sa température de Néel, et ensuite de définir les dimensions de la maille magnétique qui est souvent différente de la maille cristallographique.

Dans d'autres cas, la maille magnétique est identique à la maille cristallographique, mais les intensités des pointes se révèlent différentes de celles qui sont

calculées en tenant compte de la diffraction nucléaire seule.

STRUCTURE CUBIQUE A FACES CENTRÉES. — a) MnO. — Considérons l'exemple le plus classique qui est celui du premier corps étudié par Shull et ses collaborateurs [19], [20] : MnO. Les études de diffraction des rayons X ont attribué à MnO, une structure cubique à faces centrées. L'antiferromagnétisme de ce corps était discuté. L'expérience indiquait $T_c = 120°$ K, $\theta = 510°$ K. Des diagrammes de diffraction de neutrons ont été pris à 80° K et à 293° K. Le diagramme à 293° K montre une diffraction magnétique diffuse et les raies de diffraction de Debye-Scherrer aux positions correspondant à la diffraction nucléaire. A basse température, il apparaît de nouvelles raies de Debye-Scherrer qui ne peuvent pas être interprétées avec les dimensions habituelles de la maille cristalline de MnO, mais qui requièrent une maille magnétique de dimensions doubles, ce qui correspond au modèle « d'arrangement de seconde espèce » proposé par Anderson. La maille magnétique unité est représentée dans la figure 3. Les intensités de diffraction et les facteurs de forme magnétiques calculés d'après ce modèle coïncident à peu près avec les valeurs expérimentales. Le réseau magnétique consiste en couches correspondant à une série de plans (1, 1, 1) dans lesquels les ions Mn sont couplés ferromagnétiquement, mais avec un couplage antiferromagnétique entre les couches voisines. Le long des axes du cube, il y a toujours un couplage antiferromagnétique d'un ion Mn au voisin, et ce couplage a lieu par l'intermédiaire d'un ion oxygène placé entre deux ions Mn adjacents. Ceci concorde avec le phénomène de superéchange proposé par Kramers [21] en 1934 et étudié théoriquement par Anderson [22] et par Pratt [23]. Anderson considère deux électrons occupant la même orbitale p de l'ion non magnétique O^{--} et un électron d de chacun des ions Mn^{++} magnétiques.

$$\begin{matrix} Mn^{++} & O^{--} & Mn^{++} \\ d_1 & pp' & d_2 \end{matrix}$$

et il représente le superéchange par un état excité de ce groupe où un des électrons de l'ion O^{--} est transféré à l'un des ions magnétiques et vient occuper une orbitale d.

$$\begin{matrix} Mn^{+} & O^{-} & Mn^{++} \\ d_1\, d_1' & — p & d_2 \end{matrix}$$

Il y aurait alors un fort couplage entre l'électron transféré et l'électron original de Mn^+ et entre l'ion devenu magnétique O^- et Mn^{++}.

Pour déterminer les directions des spins, les expérimentateurs ont calculé les sections efficaces de diffraction magnétique dans trois cas différents :

a) les spins parallèles aux axes du cube ;

b) les spins perpendiculaires aux couches ferromagnétiques ;

c) les spins dans le plan ferromagnétique,

et les ont comparées aux valeurs expérimentales. Le calcul *a*) est le plus proche de l'expérience.

En réalité, ces études révèlent, en accord avec le travail de diffraction des rayons X de Tombs et Rooksby [24], que la structure de Mn O aux basses températures devient légèrement rhomboédrique.

b) FeO, CoO, NiO. — Pour d'autres oxydes : FeO, CoO, NiO, Shull, Strauser et Wollan, par des diagrammes à différentes températures, ont obtenu des structures magnétiques analogues avec une maille magnétique de dimensions doubles de la maille cristalline. Pour NiO et CoO, l'alignement des spins est le même que pour MnO ; les spins de FeO sont perpendiculaires aux couches magnétiques (1, 1, 1).

Alors que Mn^{++} est dans un état normal $^6S_{5/2}$, c'est-à-dire que son moment magnétique est dû seulement aux spins électroniques sans composante de moment angulaire L, une difficulté se présente pour Ni^{++}, Co^{++} et Fe^{++} qui sont dans des états respectifs $^3F_4$, $^4F_{9/2}$ et $^5D_4$, c'est-à-dire ont des moments angulaires L égaux à 3 et 2. Il faut alors tenir compte du couplage $L \times S$.

c) *Rhomboèdre* α Fe_2O_3. — Les mêmes auteurs ont étudié la structure magnétique de α Fe_2O_3 que Néel supposait antiferromagnétique en dépit d'un faible ferromagnétisme dû sans doute à la présence de substances ferromagnétiques parasites.

La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X et des neutrons pour Fe_2O_3 a montré que la maille magnétique a les mêmes dimensions que la maille cristallographique et la présence de raies supplémentaires dans le second, due aux orientations différentes des moments magnétiques des atomes Fe (pour les rayons X on peut considérer tous les atomes Fe comme identiques, ce qui annule certains facteurs de structure) a démontré l'antiferromagnétisme. La figure 4 représente la maille unité de Fe_2O_3 avec les quatre atomes de Fe : A. B, C, D. Les données de l'expérience ont été comparées aux données du calcul en supposant successivement :

— des orientations des spins A, B, C, D, telles que

a) + — — +
b) + + — —
c) + — + —

— et I le long des côtés de la maille,
II perpendiculaires aux plans ferromagnétiques (1, 1, 1),
III dans ces plans ferromagnétiques.

Le modèle suggéré en conclusion est

a) III à la température ordinaire,

a) II aux basses températures.

Pour l'isomorphe Cr_2O_3, Brockhouse [25] indique plutôt une structure *c*).

STRUCTURE TÉTRAGONALE CENTRÉE. — Le travail d'Erickson [26], [27], [28] a permis de déterminer les structures magnétiques de certains réseaux tétragonaux centrés : MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2 semblent se conformer au modèle d'arrangement de première espèce de Van Vleck, avec une maille unité de mêmes dimensions que la maille chimique. En effet, des diagrammes de diffraction ont été effectués entre 23° K et 295° K. Le diagramme à 295° K révèle les pointes nucléaires attendues et une légère diffraction magnétique diffuse qui n'est pas entièrement paramagnétique, qu'on a attribuée à un arrangement à courte distance des moments magnétiques. A 23° K, la diffraction magnétique diffuse est considérablement réduite et plusieurs réflexions magnétiques impor-

tantes sont mises en évidence, indiquant la présence d'une surstructure.

Pour MnF_2, CoF_2, et FeF_2, l'absence complète d'intensité de la réflexion (0, 0,1) conduit à supposer la direction d'alignement du spin parallèle à l'axe tétragonal. Pour NiF_2, la présence d'une faible pointe (0, 0,1) indique que les moments ne sont pas dirigés le long de l'axe tétragonal comme dans les autres fluorures. Ces expériences semblent indiquer qu'ils font un angle de 10° avec l'axe tétragonal, ce qui correspond à l'angle de l'axe tétragonal et des directions F-Ni-F. Il semble logique de supposer que les moments sont alignés le long de l'une de ces droites.

Comme la structure n'est pas cubique, tous les proches voisins ne sont pas antiparallèles, mais en supposant que le potentiel d'échange varie exponentiellement avec la distance entre les ions, la configuration réelle est approximativement équivalente à quatre voisins antiparallèles et il devient alors légitime d'appliquer les résultats de Van Vleck [5].

Erickson a constaté que les facteurs de structure magnétiques de la raie (1, 0, 0) varient avec la température comme le carré de la fonction de Brillouin, conformément au modèle de Van Vleck :

$$F_{hkl}^2(\text{mag}) = 0{,}289{,}10^{-24} \times \left[gS\left\{fqe^{-W}\right\}_{hkl}\right]^2 B_S^2(y) \text{ cm}^2.$$

B_S (y) est la fonction de Brillouin pour le spin ionique S

$$y = \frac{3B_S(y)\ ST_N}{(S+1)T}$$

f le facteur de forme magnétique, W le facteur de température de Debye-Waller et g le rapport gyromagnétique. S est pris respectivement égal à 5/2, 2, 3/2 et 1 pour les fluorures de Mn, Fe, Co et Ni. Erickson en a déduit les températures de Néel et les rapports gyromagnétiques des quatre fluorures.

MnO_2 a une structure un peu plus compliquée avec une maille magnétique double de la maille chimique. Les atomes coins et les atomes centres forment des surstructures antiferromagnétiques dont les directions d'aimantation sont toutes deux normales à l'axe tétragonal et font entre elles un angle droit, correspondant sans doute à (1, 1, 0) et (1, $\bar{1}$, 0).

Citons encore parmi les corps dont l'antiferromagnétisme a été établi grâce à la diffraction des neutrons : MnS, MnSe (du même type que MnO), CrSb [29] [30], des oxydes mixtes de Mn et de Co [31]...

Métaux de transition. — Des travaux théoriques de Zener [32] s'appuyant sur la méthode d'Heitler London tendent à proposer un arrangement antiferromagnétique pour les métaux de transition eux-mêmes. Les mesures de susceptibilité magnétique ou de chaleur spécifique correspondent assez mal à ce modèle et ne permettent pas de déterminer les valeurs des températures de Néel. Shull et Wilkinson [33] ont essayé de trancher la question par l'étude de la diffraction des neutrons par ces différents corps, dans une échelle de température allant de 4,2° K à 873 ° K. Ils n'ont trouvé aucune trace de diffraction magnétique pour W, Mo, Nb, V, mais ont conclu à un arrangement antiferromagnétique pour Cr et Mn α en dessous de respectivement 475°K et 100° K. Ils déduisent de ces mesures des valeurs des moments magnétiques de 0,4 et 0,5 μ_B, beaucoup plus faibles que celles attendues de la théorie de Zener. Pour l'interprétation de ces phénomènes, Slater [34] et Lidiard [35] abandonnent la théorie d'Heitler-London qui attribue à l'atome métallique une configuration analogue à celle de l'atome libre et annonce un moment magnétique de l'atome dû à la somme des spins des électrons 3 d parallèles, au profit du modèle de l'électron collectif où les électrons d sont décrits par des fonctions d'onde non localisées avec des spins généralement antiparallèles, ce qui explique un moment magnétique résultant pour l'atome, nul ou de faible valeur.

Manuscrit reçu le 5 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Néel (L.), *Ann. Phys.*, 1932, **17**, 64.
[2] Néel (L.), *Ann. Phys.*, 1936, **5**, 256.
[3] Hulthén (L.), *Proc. Amst. Acad. Sc.*, 1936, **39**, 190.
[4] Bitter (F.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.
[5] Van Vleck (J. H.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.
[6] Nagamiya (T.), *Progr. Theor. Phys.*, 1951, **6**, 342.
[7] Yosida (K.), *Progr. Theor. Phys.*, 1951, **6**, 691.
[8] Bizette (H.), *Ann. Phys.*, 1946, **1**, 295.
[9] Bizette (H.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 161.
[10] Bizette (H.), Tsai (B.), *Colloque sur la polarisation de la matière*, Paris, 1949, 164.
[11] Lidiard (A. B.), *Rep. Prog. Phys.*, 1954, **17**, 201.
[12] Nagamiya (T.), Yosida (K.), Kubo (R.), *Advances in Physics*, 1955, **4**, 1.
[13] Colloque International de Ferromagnétisme et d'Antiferromagnétisme de Grenoble, *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, n° 3.
[14] Washington Conference on Magnetism, *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, n° 1.
[15] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1936, **203**, 304.
Néel (L.), *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 137.
[16] Van Vleck, *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 262.
[17] Anderson (P.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 705.
[18] Halpern (O.), Johnson (M. H.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 898.
[19] Shull (C. G.), Smart (J. S.), *Phys. Rev.*, 1949, **76** 1256.
[20] Shull (C. G.), Strauser (W. A.), Wollan (E. O.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.
[21] Kramers (H.), *Physica*, 1934, **1**, 182.
[22] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 350.
[23] Pratt (G. W.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 926.
[24] Tombs (N. C.), Rooksby (H. P.), *Nature*, 1950, **165**, 442.
[25] Brockhouse (B. N.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 961.
[26] Erickson (R. A.), Shull (C. G.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 208.
[27] Erickson (R. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 745.
[28] Erickson (R. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 779.
[29] Snow (A. I.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 365.
[30] Snow (A. I.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 127.
[31] Bacon (G. E.), Street (R.), Tredgold (R. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **217**, 252.
[32] Zener (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 440.
Zener (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 299.
[33] Shull (C. G.), Wilkinson (M. K.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 100.
[34] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 538.
[35] Lidiard (A. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **224**, 161.

LETTRES A LA RÉDACTION

PETIT SPECTROMÈTRE A RÉSEAU POUR L'INFRAROUGE LOINTAIN

par M. ARMAND HADNI,
Laboratoire de Recherches Physiques, Sorbonne.

Un petit spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain ($23 < \lambda < 100\ \mu$) venant d'être présenté par Plyler [1], et ayant donné d'excellents résultats nous signalons que dans notre thèse, en cours d'impression [2], nous avons montré que les petites dimensions des cibles des récepteurs modernes, qui permettent de moduler la lumière, et la très faible brillance vers les grandes longueurs d'onde des sources dont on dispose actuellement, empêchent de concevoir des spectromètres très dispersifs pour l'étude de l'infrarouge lointain. Il faut prévoir des longueurs focales beaucoup plus petites que celles utilisées dans l'infrarouge proche pour des appareils du même type.

Heureusement, le pouvoir séparateur très petit qui découle des dimensions réduites de l'appareil correspond, dans cette région de basses fréquences, à une résolution de l'ordre de quelques nombres d'onde. Elle est suffisante pour beaucoup de travaux et nous rappellerons qu'une résolution de 1 cm^{-1} demande un pouvoir séparateur de 10.000 vers 1 μ, alors que vers 100 μ, il peut n'atteindre que 100.

Sur ces idées, nous avons réalisé un petit spectromètre à réseau, où le miroir collimateur a une longueur focale de 10 cm et une section carrée de 4×4 cm, de telle sorte que l'appareil est ouvert à $F/2{,}5$ en hauteur et en largeur. Les fentes sont hautes (16 mm) et assez larges (0,5 à 1 mm) pour que les aberrations géométriques et la diffraction ne soient pas gênantes. Nous disposons de deux réseaux-plans, rectangulaires (4×5 cm), avec un nombre de traits par mm égal à 8 pour l'un et 4 pour l'autre. Ils sont du type « échelette » avec un angle de 26° entre les facettes élémentaires et la surface initiale du réseau. Le récepteur est une thermopile de Schwartz qui pourra éventuellement être remplacée par un détecteur pneumatique après quelques modifications du spectromètre.

L'élimination de la lumière parasite se fera par plusieurs procédés : modulation sélective, filtres de Christiansen [3], réflexion sélective ou utilisation de l'image centrale d'un petit réseau « échelette » que l'on sait très pauvre en courtes longueurs d'onde. Le récepteur possède d'autre part une fenêtre en quartz qui coupe tout l'infrarouge de 4 à 50 μ.

Ce petit spectromètre, outre la simplicité, présente un certain nombre d'avantages dont la possibilité d'éliminer rapidement la vapeur d'eau en y faisant le vide. Ses fentes étant sensiblement aussi étendues que celles du grand appareil en fonctionnement au laboratoire pour les longueurs d'onde de 20 à 43 μ environ [2] mais son ouverture étant supérieure ($F/2{,}5$ au lieu de $F/3{,}3$) et sa dispersion environ 5 fois plus faible, nous espérons atteindre des longueurs d'onde très supérieures sans être gêné par le manque d'énergie. Nous décrirons prochainement ses essais.

Manuscrit reçu le 13 juillet 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] PLYLER (E. K.) et ACQUISTA (N.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 752.
[2] HADNI (A.), *Thèse*, Paris, février 1955.
[3] HADNI (A.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 375 ; BARNES (R. B.) et BONNER (K. G.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 732.

ABAQUE DE LA FONCTION $\frac{2J_1(z)}{zJ_0(z)}$ POUR L'ÉTUDE DE LA PERMÉABILITÉ INITIALE COMPLEXE DES CONDUCTEURS A SECTION CIRCULAIRE EN HAUTE FRÉQUENCE

par MM. JEAN BENOIT et ERNST NASCHKE.

L'impédance d'un conducteur à section circulaire est donnée par [1]

$$R + j\omega L_i = \frac{l}{s_0} \Big/ \left[\sigma \frac{2J_1(z)}{zJ_0(z)}\right] = \frac{l}{s_0\sigma} \Big/ \frac{F(z)}{z} \qquad (1)$$

où R est la résistance, L_i l'inductance interne, ω la pulsation du champ électromagnétique, σ la conductivité, l la longueur du conducteur, s_0 sa section droite, J_n la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre n et $z = -\omega r_0 \sqrt{\varepsilon\mu}$ où r_0 est le rayon du conducteur, ε la constante diélectrique complexe et μ la perméabilité complexe.

Pour un bon conducteur $\left(\varepsilon = -j\frac{\sigma}{\omega}\right)$ z devient :

$$z = -jr_0\sqrt{j\sigma\mu\omega} \qquad (2)$$

Après avoir mesuré l'impédance $R + j\omega L_i$ (par exemple sur un pont d'impédance [2]) on peut déterminer z à l'aide d'un abaque que nous présentons ici. De la connaissance de z, on peut finalement déduire la perméabilité complexe μ d'après la relation (2).

Désignons par δ_e et δ_m les angles de pertes électriques et magnétiques [$\varepsilon = \varepsilon'(1 - j \operatorname{tg} \delta_e)$ et $\mu = \mu'(1 - j \operatorname{tg} \delta_m)$] du matériau.

Cet abaque de $\frac{F(z)}{z}$ est valable pour la gamme $\frac{\pi}{2} \leqslant \delta_e + \delta_m \leqslant \pi$; par conséquent, pour le cas d'un bon conducteur $\left(\delta_e = \frac{\pi}{2}\right)$ il correspond, comme il convient, à $0 \leqslant \delta_m \leqslant \frac{\pi}{2}$. Il complète l'abaque publié par M. Prache [3] qui se limite aux valeurs de $\delta_e + \delta_m \leqslant \frac{\pi}{2}$ et qui n'est donc pas utilisable pour les métaux.

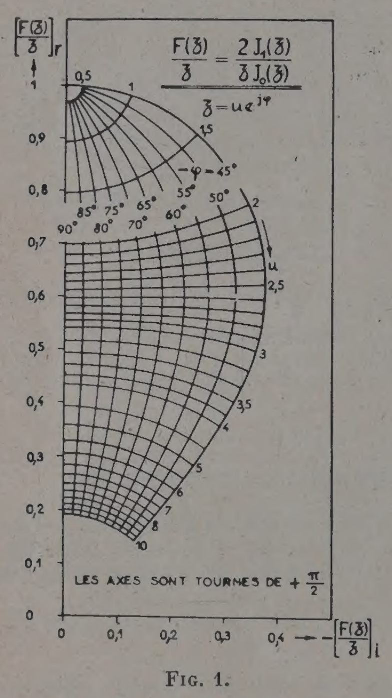


Fig. 1.

L'abaque présenté a servi à l'un de nous pour l'étude de la perméabilité magnétique initiale complexe du fer entre 0 et 7.000 MHz [2].

Mauuscrit reçu le 7 novembre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Benoit (J.), *Ann. Inst. Polytechnique de Grenoble*, 1953, **II**, n° 3, p. 35.
[2] Naschke (E.), *Thèse*, Grenoble, soutenue le 18 décembre 1954.
[3] Prache, *Câbles et Transmissions*, 1950, p. 89.

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR L'ABSORPTION DIPOLAIRE HERTZIENNE DU SELENIUM

par Mme Y. MEINNEL, J. MEINNEL et Y. BALCOU,
Faculté des Sciences de Rennes.

Divers auteurs avaient signalé l'existence d'anomalies dans la variation de la résistance de redresseurs au sélénium en fonction de la fréquence, à la température ordinaire [1], [2], [3]. Nous avons montré précédemment pour des poudres de Se (semi-conducteur) [4] que l'étude à différentes températures du déplacement de la bande d'absorption dipolaire, en fonction de la fréquence, permettait d'obtenir l'énergie d'activation des défauts mis en jeu.

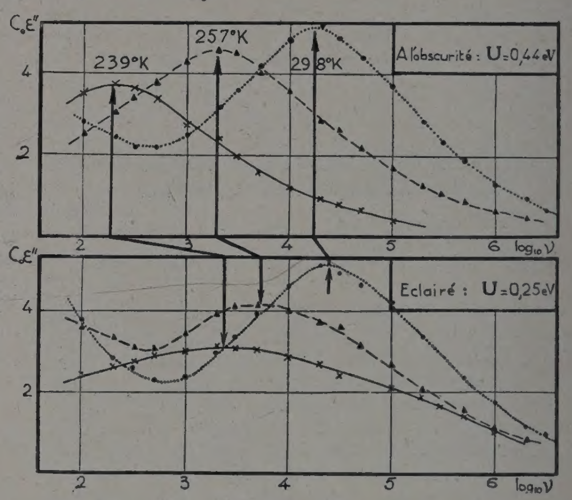


Fig. 1. — Influence de la lumière sur l'absorption dipolaire hertzienne d'un échantillon de sélénium.

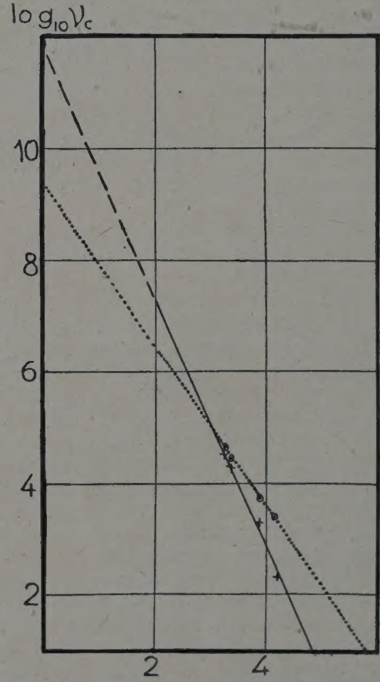


Fig. 2. — Variation de l'énergie d'activation des défauts d'un sélénium impur, sous l'influence de la lumière.

Utilisant un condensateur en forme de double peigne, nous avons mis en évidence, *une influence de l'éclairement* sur la position et l'intensité du domaine

d'absorption décelé à l'obscurité (nous avons opéré en lumière blanche avec un arc au charbon de 0,8 kW.)

Sur les sept échantillons de poudre étudiés (de provenances différentes) nous avons observé les phénomènes suivants :

— le déplacement des bandes d'absorption dû à l'irradiation est d'autant plus important que la température est plus basse, et par suite : *l'énergie d'activation correspondant au produit éclairé est beaucoup plus faible que celle relative au produit étudié à l'obscurité* (par ex. : 0,44 et 0,25 eV respectivement pour le produit des *fig.* 1 et 2) ;

— l'intensité du maximum d'absorption décroît plus rapidement avec la température pour le produit éclairé ;

— les courbes pour le produit illuminé sont beaucoup plus étalées indiquant une modification de la répartition des défauts.

L'étude hertzienne du sélénium peut donc donner des indications intéressantes sur la modification de la répartition des électrons piégés dans le cristal et peut être rapprochée de celle des « effets photodiélectriques » observés pour les sulfures phosphorescents [5], [6], [7], [8] ....

Mais nous pensons aussi qu'il y a lieu de distinguer nettement deux effets photodiélectriques :

1) L'effet de *photoconductivité* (porteurs libres) qui se manifeste en continu ou en basse fréquence.

2) L'effet *photodipolaire* (porteurs liés) qui peut provoquer l'apparition de bandes d'absorption du genre Debye (CdS) ou qui modifie profondément l'allure des bandes existantes (Se).

Manuscrit reçu le 20 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Goos (F.), *Ann. der Physik*, 1941, **40**, 425.
[2] Yamaguchi (J.), Miyauchi (T.), et Mori (H.), *J. Phys. Soc. Jap.* 1952, **7**, 171.
[3] Jaffe (G.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 354.
[4] Meinnel (J.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 425.
[5] Gudden (B.) et Pohl (R. W.), *Z. Physik*, 1920, **1**, 365.
[6] Garlick (C. F. J.), *Luminescent materials* Oxford, 1949.
[7] Gisolf (J. H.), *Physica*, 1939, **6**, 84.
[8] Roux (J.), *Thèse*, Paris' 1955, *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 176.

DÉFAUTS DE RÉSEAU ET ABSORPTION DIPOLAIRE HERTZIENNE DE L'OXYDE CUIVREUX

par J. MEINNEL, E. DANIEL et Y. COLIN,
Faculté des Sciences de Rennes.

L'intérêt pratique de l'oxyde cuivreux a provoqué depuis près de 30 ans un très grand nombre de recherches sur les propriétés physiques de ce produit. Ces études ont montré peu à peu l'importance de l'influence des défauts de réseau — écarts à la stoechiométrie, impuretés et même état de la surface — sur certaines propriétés (notamment conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique...) [1], [2], [3], [4].

Mais l'objet même de ces recherches (redresseurs) a fait qu'on s'est souvent contenté d'études dans des intervalles de température restreints [5] et qu'on n'a pu ainsi rechercher systématiquement l'absorption dipolaire hertzienne.

En 1952, des recherches préliminaires [6] nous avaient permis de mettre en évidence la présence de bandes d'absorption dipolaire dans divers échantillons de Cu_2O alors que le spectre hertzien de CuO n'en montrait pas (seulement une conductibilité basse fréquence due aux porteurs libres) [6] [7].

Nous avons ainsi été amenés à préparer divers échantillons de Cu_2O par réduction de liqueurs de Fehling, en variant les conditions de précipitation (excès ou défaut de réducteur, temps de précipitation variable...).

Les précipités obtenus à l'état pulvérulent étaient étudiés sous vide (de l'ordre de 10^{-2} mm ; Hg), pour des températures variant de 77° à 350°K et des fréquences comprises entre 50 Hz et 28 MHz.

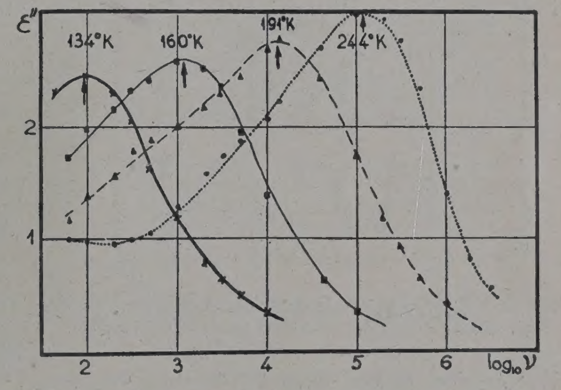


Fig. 1. — Absorption dipolaire hertzienne d'un échantillon d'oxyde cuivreux préparé par réduction d'une liqueur de Fehling.

Tous les produits obtenus présentaient de fortes bandes d'absorption dipolaire. Les énergies d'activation déduites de la relation $\nu_c = A e^{-U/RT}$ sont comprises entre 0,18 et 0,44 eV (*fig.* 1 et *fig.* 3).

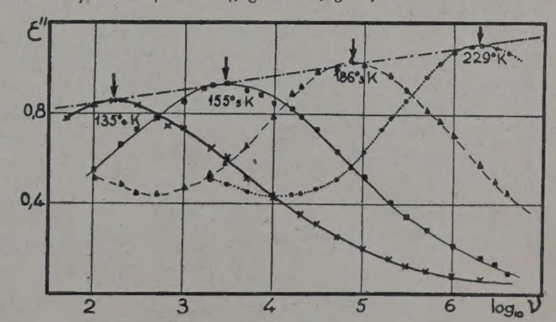


Fig. 2. — Absorption dipolaire hertzienne d'un échantillon d'oxyde cuivreux préparé par oxydation du métal à haute température [8].

Grâce à l'amabilité de Mlle Serres et de M. Perakis de la Faculté des Sciences de Strasbourg, nous avons pu étudier un produit très pur, dont la composition

stoechiométrique était connue (12,05 O_2 au lieu de 11,18) [8]. *Cet oxyde pur* (ions étrangers à l'état de traces dans l'analyse spectrométrique) a été préparé en présence d'un grand excès d'oxygène et présente une absorption hertzienne aussi intense que celle des oxydes précédents (*fig.* 2) ce qui tend à prouver que l'*absorption hertzienne dépend de l'écart à la stoechiométrie* plutôt que de la présence d'ions étrangers ;

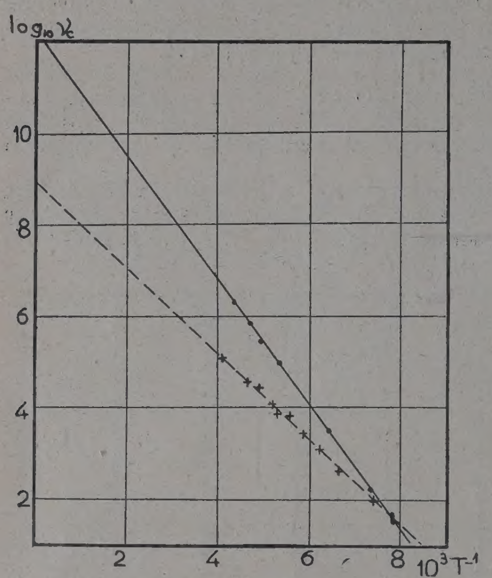


Fig. 3. — Énergies d'activation obtenues pour les oxydes des figures 1 et 2 (- - - - 0,18 eV, —— 0,25 eV).

De l'ensemble de nos résultats, il ressort en outre que :

1) Pour presque tous les produits étudiés l'intensité de l'absorption maximum varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Ainsi pour le produit de la figure 2 :

$$\varepsilon''_M = 1,473 - 85,2\ T^{-1} \text{ (avec } T \text{ en °K).}$$

2) Les bandes d'absorption sont environ deux fois plus étalées que celles prévues par la théorie de Debye mais donnent bien des arcs de cercles dans la représentation de Cole et Cole.

3) L'éclairement (en lumière U.-V. ou visible) de quelques produits ne nous a pas permis d'observer de variation de l'intensité d'absorption, même avec de fortes intensités d'irradiation.

Pour compléter ces premiers résultats, nous entreprenons maintenant des mesures sur une série d'oxydes obtenus par oxydation directe du métal.

Comme dans le cas de nombreux autres oxydes (ZnO, oxydes d'uranium), l'absorption hertzienne de l'oxyde cuivreux contribue à donner des renseignements sur les niveaux d'énergie de ce solide.

Manuscrit reçu le 20 octobre 1955.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jusé (V. P.) et Kurtschatow (B. V.), *Physik Z. Sowjet*, 1932, **2**, 435.
[2] Schottky (W.) et Waibel (F.), *Physik Z.*, 1933, **34**, 858.
[3] Gundermann (J.), Hauffe (K.) et Wagner (C.), *Z. Phys. Chem. B.*, 1937, **37**, 148.
[4] Anderson (J. S.) et Greenwood (N. N.), *Proc. Roy. Soc. A.*, 1952, **215**, 353.
[5] Rose (F.), *Ann. Physik.*, 1951, **9**, 197.
[6] Daniel (E.), *D. E. S.*, 1953, Tirage limité.
[7] Colin (Y.), *D. E. S.*, 1955, Tirage limité.
[8] Perakis (N.), et Serres (Mlle A.), *J. Physique Rad.* 1955, **16**, 387.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trim. 1956. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France).